

**JULIANA ZARPELLON**



**ESTUDO DE MULTICAMADAS COM  
ANISOTROPIA MAGNÉTICA PERPENDICULAR  
E SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS  
EMISSORES DE LUZ POLARIZADA EM SPIN:  
Spin-LED E VCSEL**

Tese de doutorado realizada em regime de cotutela  
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Física do Setor de ciências Exatas de Universidade  
Federal do Paraná.

Orientador no Brasil: Prof. Dr. Dante Homero Mosca.

Orientador na França: Dr. Jean-Marie George.



**CURITIBA**

**2011**



**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET  
MARIE CURIE**



Specialité

**Physique**

présentée par

**Juliana Zarpellon**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse:

**Etude des multicouches à aimantation perpendiculaire et ses  
applications dans des dispositifs émetteurs de la lumière polarisée en  
spin: Spin-LED et VCSEL**

Alberto Passos Guimarães

Roberto Bechara Muniz

Sérgio Machado Rezende

Robson Ferreira

Jean-Marie George

Dante Homero Mosca

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse français

Directeur de thèse brésilien

Thèse en convention de cotutelle Brésil-France, préparée à Unité Mixte de Physique CNRS/Thales et  
au Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (Lansen).

Para meu marido Hugo, amor da minha vida.

Para minha mãe Marcia, meu porto-seguro.

Para meu pai Braulio, meu cúmplice.

Para minha tia Eliza, *minha* tia.

Para o Juca, a Brenda, a Julia,  
o Gibson, o F rmion e a Clarice,  
com muita, muita saudade.



# Agradecimentos

Fazer um doutorado é um caminho, um pedaço de uma longa jornada, mas ainda assim é só um caminho. O meu caminho para o doutorado me trouxe, mais que um título, um enorme aprendizado. Depois que consegui o título de doutora, depois que a parte acadêmica passou, pude realmente perceber e entender tudo o que aconteceu. É como se eu olhasse para trás depois de caminhar e visse o que passou, então eu percebi que tudo isso só foi possível porque algumas pessoas especiais estiveram presentes.

Início agradecendo aos integrantes da banca de defesa. Gostaria de agradecer ao Sérgio Rezende por ter aceitado participar da banca e ter vindo, depois de uma longa e cansativa viagem, até Curitiba. Ao Robson Ferreira que, como representante da UPMC, também fez uma longa viagem até aqui e foi responsável pela parte “semicondutora” das perguntas da banca; ao Alberto Passos Guimarães e ao Roberto Bechara Muniz por, além de terem vindo para a defesa, terem feito os *rappports* necessários para a parte francesa do processo de defesa. Muito obrigada professor Guimarães pelos conselhos na festa, de como ser uma boa professora de Física, e muito obrigada professor Bechara pelas sugestões na correção da versão final da tese e pelo seu entusiasmo com que você leu e marcou as perguntas no manuscrito! É gratificante ver que alguém se emocionou com o meu trabalho!

Também quero agradecer a banca da pré-defesa de doutorado: ao Miguel, por ter participado inclusive da banca de qualificação; ao Ney e ao Varalda por terem feito todas as perguntas possíveis e imagináveis sobre o meu trabalho, para que eu ficasse mais preparada para o dia da defesa.

Principalmente, gostaria de agradecer ao Dante (por quem eu tenho tanta admiração) pela orientação deste doutorado, mas sobretudo ao apoio que ele sempre me deu e à confiança que ele teve em mim. Ah, e também pela paciência porque, ter uma aluna mandando email durante quase dois anos lá da França, com um monte de perguntas, não deve ser fácil!

Também gostaria de agradecer à Tânia, a secretária da pós-graduação do departamento de Física da UFPR, por toda a paciência que teve comigo quando eu

chegava na sala dela, sempre pedindo algum documento. Vai ser difícil, depois de seis anos, não fazer mais isso!

Uma das coisas mais importantes da vida é se trabalhar com o que se gosta. Mas um privilégio na vida é trabalhar com pessoas que se gostam. Eu tenho esse privilégio. No LANSEN a gente forma uma família. Somos pessoas que foram, por coincidência, trabalhar no mesmo laboratório e que por uma sorte tremenda passaram a se gostar e a se dar bem: o Adriano (ou Cabeça, que é patrimônio do laboratório e o nosso mentor), o Alex (ou Rolex, monocelha-tocador de violão oficial do laboratório), a Beatriz (ou Bgoni, leonina com ascendente em leão), o Hugo (ou Gatinho, que pintava o cabelo de verde nos tempos áureos da graduação), o Jorge (ou Rór-rre, o centro das atenções), o Paulo (ou Lampadinha, gênio da eletrônica) e o Vilmar (ou Vílma, azarado oficial do laboratório). Cada um com uma personalidade, mas com um grande bem querer comum. Obrigada por serem a minha segunda família!

E o Hugo (o que pintava o cabelo de verde) pra quem não sabe, é o meu marido. Só que além de ser meu marido, é meu melhor amigo, meu colega de trabalho, minha metade. A ele eu tenho mais do que agradecer! Muito obrigada meu querido, pela infinita paciência que você sempre tem comigo, e por todo o apoio que você sempre me deu durante o doutorado!

A minha mãe é a maior responsável por eu ser quem eu sou hoje. Foi dela que eu herdei o gosto por estudar e foi ela quem me ensinou os valores que eu tenho (dos quais eu me orgulho muito). Sem eles eu não teria feito esse doutorado do jeito que eu fiz. Obrigada, mama querida de mim, por estar do meu lado, me puxando a orelha e me ajudando a levantar, sempre!

Do meu pai eu herdei o bom humor e a incrível capacidade de rir das coisas mais bobas. É incrível como meu pai estava do meu lado em momentos complicados deste doutorado, por pura coincidência do destino. Ou não. E ainda bem que ele estava lá! Obrigada tatão, pela tua presença (não só nos momentos difíceis, claro!) e pela tua ajuda!

Quero agradecer também à minha tia Eliza, a minha tia que sempre mimou essa única sobrinha, e que achou chique a gente ir morar na França! Obrigada Tiliza pelo teu apoio, não só durante o doutorado, mas em todos os momentos da minha vida! Sempre é bom saber que você está ali, pronta pra me socorrer se precisar!

Gostaria de agradecer à família que eu ganhei quando casei com o Hugo: à minha sogra Conceição, ao meu cunhado Rangel e à minha sobrinha Lavínia, ao tio Chico (pela risadas nas visitas em Paris!), à tia Madalena e ao tio Simão.

E enfim, eu gostaria de agradecer do fundo do meu coração todos os cachorros e gatos que passaram pela minha vida (em especial ao Juca, meu único irmão). Apesar de

eles não terem noção nenhuma do que tudo isso significa, eles sempre me ensinaram a ser uma pessoa melhor e a perceber que a vida é mais simples do que se pensa.

Li uma vez em algum lugar que nos caminhos da vida aparecem o que se pode chamar de tiranos. São eles que nos testam e nos fazem decidir entre o desistir e o continuar. A eles agradeço. Agradeço à presença deles neste caminho do doutorado, dando a possibilidade de provar a mim mesma que eu podia e queria continuar, o que me fez ser uma pessoa melhor.

# Remerciements

Tout d'abord je voudrais remercier mon directeur de thèse en France, Jean-Marie George. Il m'a donné l'opportunité de venir en France, de faire la thèse en cotutelle, et il m'a ouvert les portes d'un des plus importants laboratoires du monde en spintronique. Je voudrais aussi remercier Henri Jaffrès pour m'avoir beaucoup aidée sur mon papier.

Je voudrais aussi remercier énormément Cyrile Deranlot. En fait, je n'ai pas assez de mots pour lui montrer toute ma reconnaissance. C'est lui que m'a tout appris sur les merveilles de la pulvérisation cathodique et qui m'a donné les plus valeureux conseils. C'est lui que a cru en mon travail (et en moi) plus que moi-même. On a construit une très belle amitié parmi les bruits des pompes turbos dans la salle de manips, et je suis très fière de ça. Merci pour tout! Merci d'être venu à ma soutenance!

Un bon travail ne se fait jamais seul. A ce titre, je voudrais remercier Karim Bouzehouane pour les images MFM et Shaïma Enouz-Vedrenne pour les images TEM à Thales; Quang Ha Duong, Pierre Renucci et toute son équipe à Toulouse pour les mesures d'électroluminescence. Et aussi Aristides Lemaître à Marcoussis pour les substrats GaAs et AlGaAs/GaAs.

Comment pourrais-je également ne pas exprimer toute ma gratitude envers Danièle Deneuve, la reine de la sale blanche de l'UMR? C'est elle que m'a tout appris sur la lithographie optique, et qui me faisait rigoler tout le temps avec son sourire, ses leçons de grammaire française et sa préoccupation en trouver un poste pour moi ici au Brésil! Merci ma chère Danièle!

Une des choses qui me manque beaucoup, ce sont les cafés que je prenais avec Christine Marchand tous les matins, quand il n'y avait encore personne au labo. Christine m'a beaucoup supportée dans mes moments difficiles, toujours avec son regard très doux et attentionné. Merci ma maman française pour les bandes dessinées de Dalton! Merci pour ton amitié, toujours! Je voudrais remercier également Anne Dussart qui est arrivée un peu plus tard au labo, mais avec qui j'ai passé des très bons moments. Merci Anne pour avoir pensé à moi le jour de ma soutenance...même de l'autre côté de l'Atlantique!

Une autre chose qui me manque énormément, c'est la compagnie de mon ami normand Thomas Bouvet. Grâce à lui je parle beaucoup mieux le français, car il a toujours

corrigé mes erreurs (et encore aujourd'hui il les corrige et en rigole!!!). Ça me manque aussi nos allés et venues à la cantine pour manger les aubergines et les tartes aux myrtilles accompagnées d'un yaourt nature (merci d'ailleurs le monsieur de la cantine qui savait que j'adorais les aubergines, et qui, quand j'étais en retard en laissait toujours un petit peu pour moi!). Ça me manque nos retours à pied de la cantine, quand on racontait des betises et que l'on rigolait. Ce sont dans ces moments là que j'ai appris de mots en français "que l'on n'apprend pas en cours de français"! Merci Thomas pour m'avoir montré Mozinor! Merci mon frère français!

Je voudrais aussi remercier Agnès Barthelemy, Manuel Bibes et Mikael Tran pour m'avoir accueilli dans leur bureau! Et aussi remercier tous les gens de l'Unité Mixte de Physique CNRS-Thales pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire!

Je veux enfin remercier quelques personnes du laboratoire de mon mari Hugo. D'abord je remercie énormément Larbi Touahir pour son amitié qui est toujours très importante pour nous deux. Merci pour toutes les fois où l'on s'est bien amusée et où on a bien rigolé au McDonald's de Villebon-sur-Yvette! Je remercie également Anne Moraillon (et son incroyablement aimable famille) pour tout son support pendant mon séjour en France d'une part, mais surtout pendant le séjour d'Hugo quand il était tout seul là bas.

Et voilà! Mon séjour en France m'a beaucoup fait grandir scientifiquement, mais principalement je pense qu'il m'a donné la possibilité de connaître des gens merveilleusement sympathique, avec qui j'ai lié des très belles amitiés.

# Tabela de Conteúdos

<b>Resumo</b> .....	12
<b>Abstract</b> .....	14
<b>Resumé</b> .....	16
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Introdução</b> .....	20
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Fundamentação Teórica</b> .....	29
2.1. Anisotropia magnética perpendicular .....	29
2.1.1. Origem da anisotropia de forma .....	30
2.1.2. Origem da anisotropia magnetocristalina .....	31
2.1.3. Origem da anisotropia de superfície .....	33
2.1.4. Materiais com forte anisotropia de superfície .....	35
2.2. Dispositivo Spin-LED .....	38
2.3. Dispositivo VCSEL .....	43
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Técnicas Experimentais</b> .....	46
3.1. Fabricação das amostras .....	46
3.1.1. Pulverização catódica assistida por campo magnético .....	47
3.1.2. Dessorção da camada de As .....	53
3.2. Caracterizações magnéticas .....	54
3.2.1. AGFM .....	55
3.2.2. SQUID .....	56
3.2.3. MFM .....	58
3.3. Caracterizações estruturais .....	59
3.3.1. TEM .....	60
3.3.2. RHEED .....	61
3.4. Caracterização óptica .....	64
3.4.1. Litografia óptica .....	64
3.4.2. Espectroscopia de eletroluminescência estacionária .....	66

## **Capítulo 4**

<b>Resultados Experimentais e Discussões – Eletrodos Injetores .....</b>	<b>68</b>
4.1. Etapa de otimização dos eletrodos injetores .....	68
4.1.1. Calibração das espessuras e dos números de repetições .....	70
4.1.1.1. O sistema Co/Ni .....	71
4.1.1.2. O sistema Co/Pt .....	78
4.1.1.3. O sistema CoFeB/Pt .....	97
4.1.2. Otimizações da espessura da camada buffer e do substrato .....	99
4.1.2.1. O sistema Co/Ni .....	100
4.1.2.2. O sistema Co/Pt .....	102
4.1.2.3. O sistema CoFeB/Pt .....	105

## **Capítulo 5**

<b>Resultados Experimentais e Discussões – Dispositivos Spin-LED .....</b>	<b>109</b>
5.1. Fabricação da barreira túnel de MgO .....	109
5.2. Fabricação dos dispositivos Spin-LED .....	115
5.2.1. AlGaAs // MgO / (Co/Pt) .....	117
5.2.2. AlGaAs // MgO / Pt / (Co/Pt) .....	118
5.2.3. AlGaAs // MgO / Fe / Pt / (Co/Pt) .....	121
5.3. Medidas de eletroluminescência .....	125
5.3.1. AlGaAs // MgO / Pt / (Co/Pt) .....	128
5.3.2. AlGaAs // MgO / Fe / Pt / (Co/Pt) .....	132

## **Capítulo 6**

<b>Conclusões e Perspectivas .....</b>	<b>134</b>
<b>Referências .....</b>	<b>137</b>
<b>Apêndice I – artigo submetido .....</b>	<b>144</b>
<b>Apêndice II – artigos publicados .....</b>	<b>153</b>

# Resumo

A detecção eletrônica eficaz de corrente polarizada em spin se mantém um importante desafio na spintrônica com semicondutores. Dentre as estratégias de abordagem desse tema se destaca a utilização da detecção óptica das correntes polarizadas em spin através de dispositivos emissores de luz com estrutura diodo, denominados Spin-LED. De acordo com as regras de seleção ópticas, a eficiência da emissão de luz polarizada nesses dispositivos depende da magnetização do eletrodo ferromagnético injetor ser paralela ao eixo de quantização do poço quântico imerso no diodo formador do dispositivo. Neste trabalho é descrito e discutido o desenvolvimento de um dispositivo emissor de luz na faixa do infravermelho próximo fabricado a partir de uma heteroestrutura semicondutora do tipo GaAs/AlGaAs, cuja operação dispensa a necessidade de aplicação de um campo magnético externo. Isso foi obtido através da otimização do estado remanente de um eletrodo ferromagnético injetor com anisotropia magnética perpendicular. Os eletrodos ferromagnéticos foram desenvolvidos utilizando a técnica de pulverização catódica. Eles consistem de sistemas de multicamadas Co/Ni, Co/Pt e CoFeB/Pt, integrados à heteroestrutura semicondutora através de uma camada de MgO que atua como uma barreira túnel entre o ferromagneto e o semicondutor. Um estudo preliminar foi realizado para obter multicamadas constituídas de bicamadas formadas por Co ou CoFeB e um metal Ni ou Pt, com espessuras  $x$  e  $y$ , respectivamente, repetidas  $Z$  vezes. Esses estudos foram realizados sobre substratos de SiO<sub>2</sub> amorfo recobertos por uma camada *buffer* de Pt de 20 nm de espessura. Para se obter a anisotropia magnética perpendicular foram variadas as espessuras  $x$  e  $y$  das camadas, bem como o número de repetições  $Z$ . A caracterização magnética foi realizada através de microscopia de força magnética, magnetometria de gradiente de força alternante e magnetometria SQUID. Análises de microscopia eletrônica de transmissão em seção transversal foram usadas para calibrar as espessuras e confirmar a modulação química dos depósitos nas multicamadas. Esses resultados experimentais não indicam a formação de ligas nas interfaces. Diversas espessuras da camada *buffer* e tipos diferentes de substratos foram usados tendo em vista a obtenção de propriedades físicas favoráveis a maior eficiência dos dispositivos Spin-LED. Dispositivos completos foram fabricados usando multicamadas Co/Pt com camadas *buffer* de Pt de 0,4 e 0,6 nm de espessura. Medidas de eletroluminescência revelaram que



dispositivos com camada *buffer* de Pt com 0,4 nm de espessura apresentam uma emissão com polarização da luz de aproximadamente 1,5 %, com a aplicação de um campo magnético de 500 Oe, à temperatura de 20 K. Os dispositivos com camadas *buffer* de Pt com espessura de 0,6 nm não apresentaram polarização da luz, provavelmente devido à camada de Pt não estar totalmente polarizada magneticamente. Dispositivos com uma fina camada de Fe de 0,3 nm de espessura entre a camada de MgO e a camada *buffer* de Pt de 0,6 nm exibiram anisotropia perpendicular ao plano e apresentam uma polarização da luz de 3,5 % sem a aplicação de campo magnético externo, à temperatura de 20 K, mostrando a possibilidade de se fabricar dispositivos Spin-LED sem a aplicação de um campo magnético externo. Os resultados deste trabalho mostram também que, além dos dispositivos Spin-LED, dispositivos como o VCSEL (*Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*) podem ser desenvolvidos, abrindo um leque para outras aplicações tecnológicas.

# Abstract

The efficient detection of a spin polarized current injected into semiconductors is presently one of the great challenges in spintronics. One way to attack this subject is the usage of optical detection for example through Spin-LED devices. According to the spectroscopic selection rules, the spin injection must occur from a planar electrode with out-of-plane magnetization to connect the light circular polarization with the spin polarized current. In this work, we describe the development of a near-infrared Spin-LED device, based on AlGaAs/GaAs semiconductors, whose operation does not require the application of an external magnetic field. This was attained from the spin injection by ferromagnetic electrodes with perpendicular magnetic anisotropy, which are integrated to the semiconductor structure through a MgO tunnel barrier layer. Ferromagnetic electrodes consisting of Co/Ni, Co/Pt and CoFeB/Pt multilayers were developed using a magnetron sputtering deposition system. Preliminary studies were developed by growing the multilayers onto amorphous SiO<sub>2</sub> substrates using a 20nm-thick Pt buffer layer. 10nm-thick Au capping layer was used to protect the structures during ex situ analyses. The multilayers were fabricated by alternating deposition layers of Co or CoFeB and Ni or Pt a certain number of times. In order to obtain the higher as possible out-of-plane remanent magnetization, the thicknesses of individual layers of the bilayers as well as their repetition number were varied. Magnetic characterizations were performed by using an alternating gradient force magnetometer, cross-checked by a SQUID magnetometer. The crystalline structure and texture were investigated by transmission electron microscopy analyses, which have also confirmed the layer thicknesses and periodicity of the chemical modulation with no evidences of alloys formation. Both the total thickness of the multilayer and thickness of Pt buffer layer were varied, but kept as thinnest as possible. The first, to allow passage polarized light generated in the cavity semiconductor device and the second because Pt tends to inhibit the spin polarization of the electrical current injected into the semiconductor. Prototypes of Spin-LED devices were made with Co/Pt multilayers exhibiting perpendicular magnetic anisotropy with Pt buffer layers with thicknesses of 0,4 and 0,6 nm. Polarization-resolved electroluminescence experiments were carried out as a function of the temperature. For Pt buffer layer of 0,4 nm, a polarization light ratio of 1,5 % was obtained. No polarization was found for devices with Pt buffer layer of 0,6 nm.

These results imply that a ferromagnetic interface between injector/tunnel barrier is crucial to attain an efficient electrical injection of spin. Another device was made with a 0.3nm-thick Fe layer placed between the Pt 0,6 nm buffer layer and the MgO tunnel barrier. A polarization light ratio of 3,5 % was then obtained, demonstrating the feasibility to fabricate Spin-LED devices without applying an external magnetic field. The results of this work encourage the developement of others interesting devices such as vertical-cavity surface-emitting lasers that have a broader range of technological applications.

# Resumé

L'injection et la détection électrique d'un courant polarisé en spin dans des matériaux semi-conducteur sont un des défis actuels de la spintronique. La voie la plus classique consiste à utiliser des matériaux ferromagnétiques comme injecteur et détecteur. Les difficultés sont essentiellement liées à l'adaptation de la résistance d'interface entre le matériau semi-conducteur et le matériau métallique. D'une part la résistance d'interface doit être suffisamment importante pour éviter la dépolarisation complète du courant dans le matériau ferromagnétique et d'autre part suffisamment faible pour permettre de détecter les porteurs avant qu'ils ne relaxent pas leur spin (le temps de relaxation de spin doit être supérieur au dwell time ou temps de résidence dans le canal). Une manière de découpler le problème est d'utiliser un détecteur optique (une diode électroluminescente) constitué d'une jonction  $p-n$  dans laquelle est insérée un puits quantique. Ces dispositifs, appelés Spin LED, permettent de relier la polarisation en spin du courant injecté à la polarisation circulaire de la lumière émise. Des forts taux de polarisation circulaire de la lumière ont ainsi permis de démontrer l'efficacité d'injection du couple CoFeB/MgO sur GaAs. Les premières et maintenant nombreuses expériences de ce type ont permis de mieux cerner les conditions pour une injection efficace du courant polarisé en spin dans un matériau semi-conducteur. Elles ouvrent aussi la voie au domaine de l'optoelectronique en mettant en évidence la possibilité de convertir une information électrique en une information optique codée sur la polarisation. Les règles de sélection spectroscopiques exigent que l'aimantation de l'électrode ferromagnétique, l'injecteur de courant polarisé, soit perpendiculaire au plan du dispositif. La plupart des expériences aujourd'hui réalisées nécessitent l'application d'un champ magnétique important (1 à 2 T pour vaincre le champ démagnétisant) pour aligner l'aimantation hors du plan. Pour imaginer utiliser cet effet dans des dispositifs il est important de réaliser une électrode ferromagnétique avec l'aimantation hors du plan.

C'est sur la recherche des matériaux à aimantation perpendiculaire qu'est basé ce travail de thèse. Tout au long de ce travail il a aussi fallu garder à l'esprit une contrainte supplémentaire : la compatibilité avec des matériaux semi-conducteurs d'un point de vue croissance et efficacité d'injection.

Dans une première étape, des multicouches Co/Ni, Co/Pt et CoFeB/Pt ont été étudiées pour l'élaboration de l'électrode injecteur. La technique de fabrication des

échantillons a été la pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique. Initialement, nous avons utilisé le substrat de  $\text{SiO}_2$  amorphe, avec une couche *buffer* de Pt de 20 nm d'épaisseur. Les multicouches ont été formées par de bicouches Co, ou CoFeB, et un métal M (soit Ni soit Pt) des épaisseurs  $x$  et  $y$ , respectivement, répétées  $Z$  fois. Une couche de protection d'or de 10 nm d'épaisseur a été déposée sur des multicouches. Les mesures d'aimantation des multicouches ont été faites sur un magnétomètre à gradient de force alternatif (AGFM) avec le champ magnétique appliqué dans les directions parallèle et perpendiculaire au plan des échantillons. Pour la confirmation des résultats et une mesure plus précise du moment, nous avons utilisé le magnétomètre SQUID.

Dans la première étape, l'étude a été focalisée sur la variation de l'épaisseur de la couche *buffer*, pour la rendre la plus fine possible en vue d'une implémentation sur les dispositifs prototypes Spin-LED. L'ensemble de ce travail a permis de mettre au point une série des matériaux à aimantation perpendiculaire même si ils n'étaient pas directement utilisable pour la suite de mon travail de thèse. Nous avons aussi fait les dépôts des multicouches sur substrat de Si (001) monocristalin, pour simuler la déposition des multicouches sur un substrat avec une surface (001) comme le substrat AlGaAs utilisé pour les dispositifs finales. Les images obtenues par microscopie électronique de transmission (TEM) de la déposition montrent que les couches sont bien définies, sans aucune évidence de la formation d'alliages. Les multicouches Co/Ni n'ont pas donné de bons résultats sur le substrat de Si (001), probablement parce que elles nécessitent d'une bonne texturisation (111) pour favoriser la direction de l'aimantation perpendiculaire au plan des couches. De la même manière, les multicouches CoFeB/Pt sur Si(001) n'ont pas donné des résultats satisfaisant. Seules, les multicouches Co/Pt ont montré l'ouverture d'un chemin pour leur utilisation sur les dispositifs finaux. Pendant les caractérisations sur l'obtention de l'aimantation perpendiculaire au plan des couches, des études ont été faites sur le couplage entre les couches magnétiques, sur les tailles des domaines et sur la polarisation magnétique de la couche de Pt (provoqué par l'hybridation des orbitales  $3d$  de la couche de Co et  $5d$  de la couche de Pt à l'interface).

Après l'optimisation des paramètres nécessaires pour le bon fonctionnement du dispositif, et aussi la maîtrise de la croissance de la barrière tunnel de MgO, les prototypes des dispositifs Spin-LED ont été fabriqués. Spécifiquement, les multicouches Co/Pt on été utilisées, directement déposées sur la couche de MgO de 2,6 nm d'épaisseur, dont la structure a été AlGaAs // MgO 2,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm) x 5 / Pt 3,0 nm. La couche de protection utilisée a été le Pt avec 3,0 nm d'épaisseur. Nous avons changé la couche de protection pour avoir une couche plus fine. Cet échantillon n'a pas montré d'aimantation perpendiculaire au plan des couches. La différence de température de croissance optimale

pour le MgO (300°C) et la multicouche (température ambiante) est certainement à l'origine de cette difficulté. La couche de MgO doit être faite à température de 300°C pour avoir une couche polycristalline, avec une texture (001) dans le plan. Comme elle est hydrophile, si elle est refroidie naturellement jusqu'à température ambiante, la couche s'abîme. Sans organisation sur la surface, la couche n'est pas adaptée pour la déposition des multicouches dont l'organisation cristalline des interfaces est à la base de l'obtention de l'aimantation perpendiculaire. L'échantillon a donc été fait à température de 300°C comme la couche de MgO. Il en a probablement résultait la formation d'un alliage CoPt sans aimantation perpendiculaire. Nous avons vu que, pour déposer des multicouches Co/Pt directement sur la couche de MgO il faut que cette dernière couche soit refroidie le plus vite possible, pour permettre la croissance des multicouches à température ambiante sur une surface propre.

Après ce résultat, nous avons fait des échantillons avec des couches *buffer* de Pt de 0,4 et 0,6 nm d'épaisseur, placées entre les multicouches et la couche de MgO de 2,6 nm d'épaisseur. Les couches *buffer* ont été faites à la température de 300°C, juste après la déposition de la couche de MgO, avec l'objectif de la protéger pendant le refroidissement. Ainsi nous avons pu déposer les multicouches de Co/Pt à température ambiante. Des mesures d'electro-luminescence ont été faites sur ces deux échantillons, mais seulement le premier a donné une valeur de polarisation de 1,5 %, avec un très faible champ magnétique appliqué de 500 Oe, à température de 20 K. Le deuxième échantillon n'a pas montré de polarisation de la lumière probablement à cause du fait que la couche de Pt de 0,6 nm d'épaisseur n'a été pas polarisée magnétiquement, justement à cause de son épaisseur.

Ce résultat a montré que le matériel magnétique doit être en contact avec la barrière tunnel de MgO et que la polarisation des premiers plans de Pt en contact avec le ferromagnétique n'est pas suffisante pour transmettre efficacement un courant polarisé en spin. En gardant cette conclusion, un échantillon a été fait en insérant une couche très fine de Fe, de 0,3 nm d'épaisseur, placée entre la couche *buffer* de Pt de 0,6 nm d'épaisseur et la barrière tunnel de MgO, avec la structure AlGaAs // MgO 2,6 nm / Fe 0,3 nm / Pt 0,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm. La caractérisation magnétique a montré que l'échantillon avait une aimantation globale perpendiculaire au plan. Les mesures d'electro-luminescence ont montré une polarisation de la lumière émise par le dispositif de 3,5%, sans champ magnétique appliqué et à température de 20 K, démontrant que la couche de Fe a bien son aimantation hors du plan à l'interface, probablement par un effet de couplage ferromagnétique avec la couche de Co, à travers la couche de Pt.

En conclusion, il a été démontré la faisabilité de fabriquer des dispositifs Spin-LED sans appliquer un champ magnétique externe. Le taux de polarisation circulaire de la

lumière émise reste cependant encore relativement faible. Cependant les récents résultats obtenus sur des couches très minces ( $<1,2\text{nm}$ ) de CoFeB sur MgO à aimantation perpendiculaire du à la présence d'une anisotropie magnétique d'interface offre une alternative extraordinaire que nous n'avons malheureusement pas eu le temps d'explorer. Les résultats de ce travail associés à la maîtrise de ces anisotropies magnétiques d'interface devraient profiter à d'autres dispositifs intéressants tels que à de laser de cavité verticale émettant par la surface qui ont une plus large gamme d'applications technologiques.

# Capítulo 1

## Introdução

A eletrônica convencional é baseada na manipulação da carga do elétron, enquanto o seu spin é ignorado. No final da década de 80 a eletrônica convencional começou a utilizar o spin como mais um grau de liberdade, e uma nova eletrônica estava surgindo, chamada de spintrônica (acronismo das palavras inglesas *spin transport electronics*) [1, 2], em que campos magnéticos são usados para controlar com eficácia o transporte de carga e spin [3].

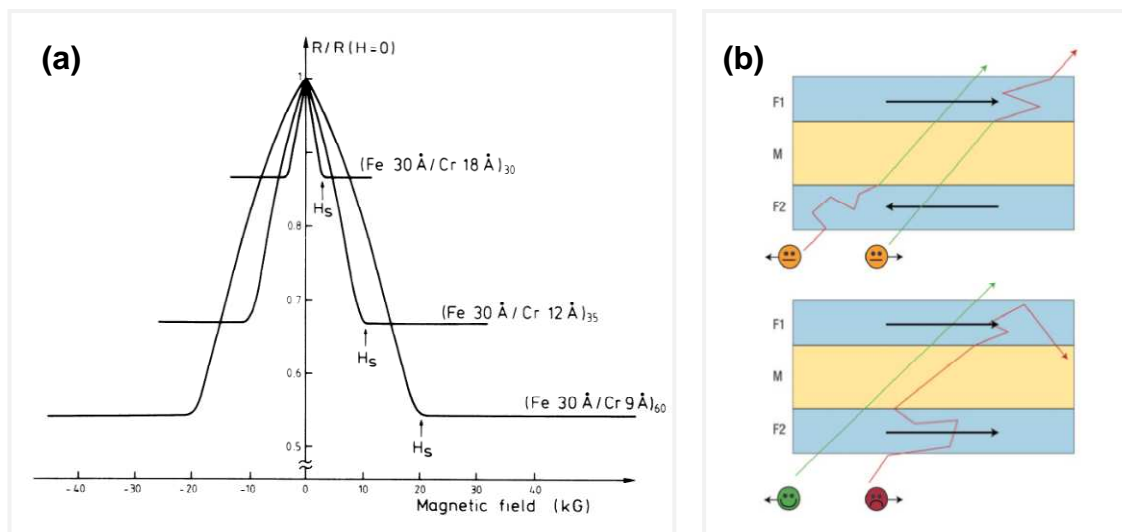
O marco inicial da spintrônica foi o descobrimento da magnetoresistência gigante, GMR (*Giant Magnetoresistance*) no final da década de 80 [4, 5]. Porém muito antes da descoberta da GMR já havia estudos sobre a influência do spin na condutância elétrica de metais ferromagnéticos [6]. Em sua tese de doutorado, Fert estudou ligas ternárias ferromagnéticas de Fe e de Ni e, seguindo a idéia de Mott de que a condução em metais ferromagnéticos é dependente da orientação do spin dos elétrons [7], mostrou que a mobilidade dos elétrons nas ligas estudadas era realmente dependente do spin. Além disso, Fert mostrou que as resistividades em metais dopados com diferentes impurezas também eram dependentes do spin [8], resultando em duas origens distintas para a dependência observada: uma intrínseca, relacionada à diferença de população de elétrons nos orbitais *d* com spin-*up* e spin-*down* do nível de Fermi destas ligas ferromagnéticas, o que faz com que o espalhamento dos elétrons de condução seja diferente para as duas orientações de spin; e outra extrínseca, relacionada ao espalhamento dependente da orientação do spin é imposto aos materiais através das impurezas, que fazem com que as populações de elétrons spin-*up* e spin-*down* seja diferente no nível de Fermi, da mesma forma que nas ligas ferromagnéticas [9]. Estes resultados, juntamente com a idéia original de Mott deram origem ao “modelo de duas correntes” para a condução elétrica em metais ferromagnéticos, considerado a base da spintrônica [6]. Esse modelo é baseado na idéia de dois canais de condução separados, um para elétrons spin-*up* e outro para elétrons spin-*down* (de forma geral, podemos falar em populações majoritárias e minoritárias de spin), acoplados pela eventual troca de momento entre eles, ou seja, pela mudança de direção do spin de alguns elétrons (spin *mixing*). Surpreendentemente, a maioria dos fenômenos



relacionados à spintrônica é explicada a partir da versão mais simplificada do modelo, em que o spin *mixing* não é levado em consideração de forma que a condução ocorre através de dois canais paralelos independentes.

A partir dos estudos sobre as impurezas em metais ferromagnéticos, a idéia da GMR já existia. O objetivo era trocar as impurezas por camadas magnéticas de forma a formar multicamadas [6], porém tecnologicamente isto era impossível. Foi só na década de 80 com o aperfeiçoamento de técnicas de fabricação de amostras com alguns nanômetros de espessura (da ordem do comprimento de difusão do spin do elétron) como os métodos de fabricação de nanoestruturas epitaxiais por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) ou policristalinas por pulverização de radiofrequência ou catódica (*Sputtering* RF ou DC) que foi possível continuar com o avanço nestes estudos.

A GMR foi descoberta simultaneamente pelas equipes de Albert Fert e de Peter Grünberg [4, 5], ganhadores do prêmio Nobel de Física de 2007. As amostras consistiam de multicamadas Fe/Cr (001) e tricamadas Fe/Cr/Fe (001), respectivamente, fabricadas por MBE. O fenômeno observado foi a variação da resistência elétrica sob a passagem de corrente no plano dos filmes em função do campo magnético aplicado. A resistência elétrica atingia um valor mínimo a partir de um determinado valor de campo magnético de saturação,  $H_S$ . Em campo magnético nulo, foi observado que as magnetizações das camadas de Fe adjacentes ficavam antiparalelas devido à presença de um acoplamento antiferromagnético. Quando o campo magnético aplicado tornava-se suficiente para vencer o acoplamento e alinhar paralelamente as magnetizações das camadas de Fe, a resistência de toda a amostra era então reduzida drasticamente (cerca de 80%). O gráfico da resistência (em relação ao seu valor a campo nulo, chamada então de magnetoresistência) em função do campo magnético aplicado, retirado de [4] é mostrado na Figura 1(a), enquanto um esquema simplificado do mecanismo da GMR é mostrado na Figura 1(b). Essa elevada magnetoresistência é devido aos diferentes valores dos livres caminhos médios dos elétrons spin-*up* e dos elétrons spin-*down*. Neste caso, a assimetria dos valores dos livres caminhos médios se deve aos espalhamentos dependentes do spin que ocorrem no volume e nas interfaces das camadas durante a propagação dos elétrons.



**Figura 1 – (a) primeira observação do fenômeno de magnetoresistência gigante, feita através do gráfico da resistência relativa (magnetoresistência) em função do campo magnético aplicado, em multicamadas Fe/Cr [4]; (b) esquema simplificado da GMR, em que F1 e F2 representam camadas de metal ferromagnético, M representa uma camada de metal não-ferromagnético e as setas representam as magnetizações de cada camada [3].**

A partir disso, surgiu uma avalanche de publicações motivada por interesses acadêmicos nos mecanismos físicos responsáveis pelos espalhamentos dependentes do spin, acoplamento de troca entre as camadas e as relações entre as propriedades estruturais, as dopagens e os defeitos. E aliado a isso, um grande interesse foi despertado devido ao alto potencial tecnológico que esses sistemas representavam para aplicações da GMR na indústria de gravação magnética, como para a confecção de cabeçotes de leitura de alta densidade. A GMR adquiriu significativa importância tecnológica com menos de dez anos de sua descoberta, em parte devido ao uso desde a década de 50 da magnetoresistência anisotrópica de metais ferromagnéticos em cabeçotes de leitura e sensores [10]. Um refinamento importante para o estudo e uso tecnológico da GMR surgiu em 1991 quando Dieny *et al.* [11] mostraram os primeiros resultados de GMR em dispositivos chamados de válvulas de spin. Válvula de spin é uma nanoestrutura que consiste de uma camada de um metal não-ferromagnético colocada entre duas camadas de metais ferromagnéticos. Uma das camadas ferromagnéticas em geral possui sua magnetização “ancorada”, através de um acoplamento de polarização de troca (*exchange bias*) conseguido pelo contato direto entre uma liga metálica antiferromagnética com uma das camadas ferromagnéticas, enquanto a magnetização da outra camada ferromagnética é livre. Desta forma a direção da magnetização de uma das camadas ferromagnéticas é manipulada através de campo magnético externo aplicado, relativamente fraco. Ou seja, a

configuração das magnetizações das camadas ferromagnéticas e, conseqüentemente, os dois estados de resistência do dispositivo GMR são manipulados de forma simples.. A configuração do tipo válvula de spin que dispensa a repetição de um grande número de camadas ferromagnéticas mostrou-se a mais prática para estudos e aplicações tecnológicas. O princípio físico das válvulas de spin é usado na maioria dos dispositivos spintrônicos desde os cabeçotes de leitura em discos rígidos, passando pelas memórias magnéticas de acesso aleatório, MRAMs (*Magnetoresistive Random Access Memories*), não-voláteis e chegando até os nano-osciladores [12, 13]. Isto proporcionou um aumento exponencial da capacidade de estocagem de informação e a diminuição do tamanho de discos rígidos, permitindo a fabricação de computadores cada vez menores e a utilização em celulares e aparelhos de multimídia portáteis, projetando a spintrônica para a área de telecomunicações [6].

Outros fenômenos spintrônicos surgiram, dando origem à novas vertentes como a transferência de spin (em que a magnetização de um material ferromagnético é manipulada não pela aplicação de campos magnéticos externos, mas somente pela transferência de momento angular de uma corrente polarizada em spin [14]), spintrônica em materiais moleculares (como o grafeno, altamente promissor por apresentar um grande comprimento de difusão do spin [15]) e em materiais multiferróicos (que apresentam suas propriedades elétricas e magnéticas acopladas [16]). Outra vertente é a spintrônica com semicondutores que utiliza materiais ferromagnéticos aliados a materiais semicondutores.

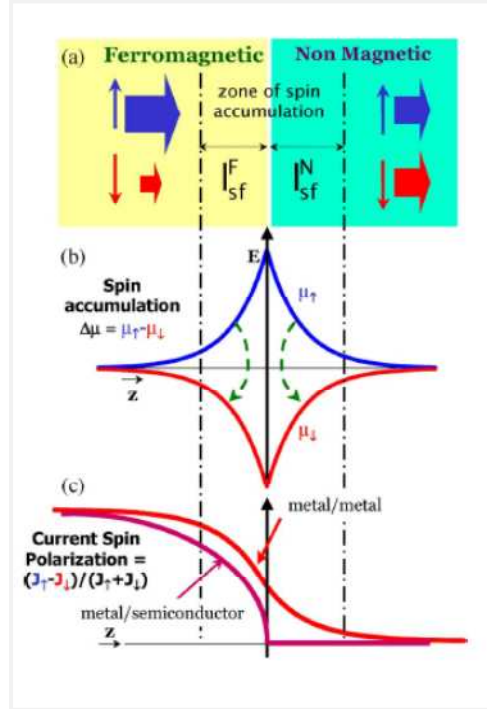
A spintrônica com semicondutores combina as propriedades dos materiais ferromagnéticos, obviamente ligadas à orientação de spin, com as já conhecidas propriedades dos materiais semicondutores amplamente utilizados na microeletrônica, como por exemplo a fácil manipulação da energia do *gap* de energia entre as bandas de condução e de valência através da composição do semicondutor, as propriedades ópticas sobre as quais a indústria optoeletrônica é baseada e a habilidade de se controlar a densidade de portadores de carga através da dopagem [17]. Outra característica muito importante da utilização de semicondutores na spintrônica é a de que o comprimento de difusão do spin é muito grande nestes materiais (cerca de 4  $\mu\text{m}$  no GaAs [18]), ao contrário do que acontece nos materiais ferromagnéticos. O primeiro dispositivo neste ramo foi um transistor proposto por Datta e Das, em 1990, chamado de spin-FET (spin *Field-Effect Transistor*) [19]. Neste transistor uma camada semicondutora é colocada entre duas camadas ferromagnéticas, de forma que a polarização em spin da corrente transportada pelo canal semicondutor, de uma camada ferromagnética (*source*) para a outra (*drain*) é controlada pela diferença de potencial aplicada no canal semicondutor, a partir do efeito

Rashba. Apesar de ser relativamente simples, este transistor ainda não foi experimentalmente comprovado.

Um dos grandes problemas da spintrônica com semicondutores é a injeção e a detecção eficazes de corrente polarizada em spin, devido ao efeito de acumulação de spin na interface entre dois materiais[20, 21]. Embora os resultados obtidos com a injeção e a detecção sejam diferentes, a física envolvida nestes dois casos é similar, de forma que podemos usar somente a expressão “injeção”. Este fenômeno ocorre quando uma corrente polarizada em spin é injetada num metal não-ferromagnético a partir de um metal ferromagnético, pois diferentemente do metal, o material semiconductor apresenta uma baixa densidade de estados disponíveis para ocupação.

A partir do modelo de duas correntes, existe uma diferença de condutividade entre os canais de spin majoritário e minoritário no metal ferromagnético, porém o mesmo não acontece no metal não-ferromagnético. Nele, os dois canais de spin possuem a mesma resistência, Figura 2(a). Vamos considerar como exemplo que a camada ferromagnética possui uma condutividade maior para os elétrons com spin-*up* do que para os com spin-*down*. Aqui *up* e *down* se referem apenas a estados de spin relativos ao eixo de quantização definido a partir do campo magnético local. Para cumprir a exigência de que a corrente deve ser contínua na interface entre os dois materiais, os elétrons spin-*up* vão ter que reverter sua orientação de spin na interface, ficando spin-*down*, ocorrendo uma despolarização da corrente no lado ferromagnético da interface. Como existe diferença de resistência e de densidade de corrente entre os canais spin-*up* e spin-*down* no metal ferromagnético e no metal não-ferromagnético, os elétrons spin-*down* ficam acumulados na interface, dando origem ao efeito de acumulação de spin. Este acúmulo de spin (com decaimento exponencial e comprimento característico igual ao comprimento de difusão do spin, ou a distância que o elétron percorre sem mudar a orientação do seu spin, Figura 2 (b)) faz com que surja uma diferença de potencial extra na interface. Isso equivale a dizer que a interface possui uma resistência por unidade de área  $r_b$ , chamada de resistência de interface por acoplamento de spin [22].

Quando no lugar do metal normal não-ferromagnético é colocado um semiconductor em contato com um metal ferromagnético o problema de acumulação de spin fica mais evidente (chamado de *conductivity mismatch problem*) e a corrente perde completamente a sua polarização em spin antes de ser injetada no semiconductor, como mostra a Figura 2(c).



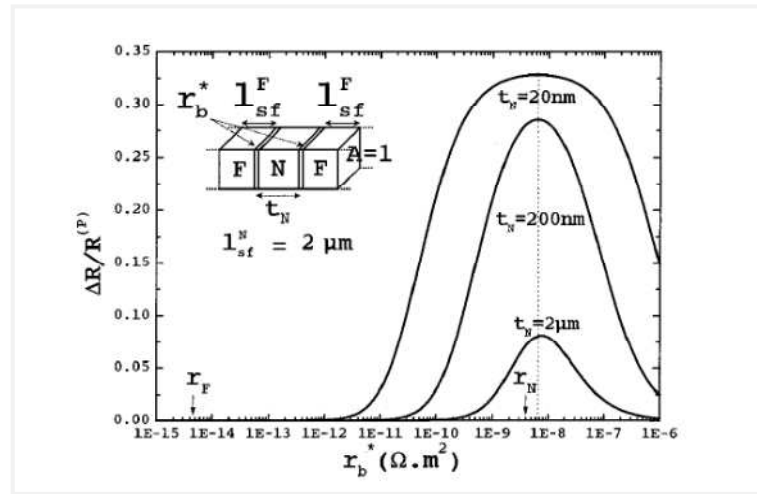
**Figura 2 – Representação esquemática da acumulação de spin na interface entre um metal ferromagnético (F) e um material não-magnético (N). (a) As flechas representam as densidades de correntes spin-up e spin-down em cada um dos materiais, e a zona de acumulação de spin, em que  $I_{sf}^F$  e  $I_{sf}^N$  representam os comprimentos de difusão do spin no material ferromagnético e não-ferromagnético, respectivamente. (b) Decaimento da acumulação de spin na interface, representada pelos potenciais químicos  $\mu$ . (c) Variação da polarização em spin da corrente elétrica para os casos em que o material não-magnético é um metal e em que ele é um semicondutor [23].**

Schmidt *et al.* foram os primeiros a estudar o problema da injeção de corrente polarizada em spin em semicondutores para o caso de uma camada semicondutora entre dois metais ferromagnéticos [24]. Mas foram Fert e Jaffrès que, baseados na idéia proposta por Rashba [25], mostraram que o problema de injeção/detecção somente é resolvido se a interface entre os materiais possuir uma resistência dependente do spin [26]. Numa estrutura do tipo metal ferromagnético / semicondutor / metal ferromagnético, valores significativos de magnetoresistência são obtidos se a resistência da interface,  $r_b^*$  fica entre dois valores específicos dependentes da resistência,  $r_N$ , do comprimento de difusão de spin,  $I_{sf}^N$  e da espessura da camada semicondutora,  $t_N$ , dada pela relação

$$r_N \frac{t_N}{l_{sf}^N} < r_b^* < r_N \frac{l_{sf}^N}{t_N}$$

**Equação 1**

O gráfico da magnetoresistência, retirado de [26] é mostrado na Figura 3, em função de  $r_b$ , para a simulação do caso em que o material ferromagnético é o Co e o material semiconductor é o GaAs. É possível ver que somente num certo intervalo de valores de  $r_b^*$  é que os valores de magnetoresistência são significativos.



**Figura 3 – Magnetoresistência em função da resistência da interface  $r_b^*$  para uma estrutura do tipo metal ferromagnético (F) / semiconductor (N) / material ferromagnético (F), em que o material ferromagnético é o Co e o semiconductor é o GaAs [26].**

Barreiras túnel colocadas entre a camada ferromagnética e a camada semicondutora possuem as características necessárias para contornar de forma satisfatória o problema de injeção de spin, pois possuem resistências diferentes para os canais de spin majoritário e minoritário. Ou seja, o tunelamento depende do spin [27]. A condição da resistência da barreira túnel ser muito maior do que ambas as resistências do metal ferromagnético e do semiconductor garante que não ocorra acumulação de spin na interface, pela ocorrência do efeito de tunelamento, e assim a corrente continua polarizada em spin no momento em que chega ao semiconductor.

A descoberta de que uma barreira túnel garante que ocorra a injeção de corrente polarizada em spin fez com que novos dispositivos fossem concebidos, como as junções túnel magnéticas, MTJ (*Magnetic Tunnel Junction*), a partir da redescoberta da

magnetoresistência túnel, TMR (*Tunnel Magnetoresistance*), originalmente descrita em 1975 por Jullière [28]. Estas junções consistem de dois filmes ferromagnéticos separados por uma camada isolante de espessura nanométrica. Se a camada isolante for fina o suficiente para que os elétrons possam atravessá-la por efeito túnel, e se a direção de uma das duas magnetizações dos filmes ferromagnéticos puder se reverter individualmente por um campo magnético externo, a junção poderá apresentar dois estados de resistência. Em geral, na configuração paralela das magnetizações os elétrons possuem uma maior probabilidade de tunelar através da camada isolante do que na configuração antiparalela destas. A existência de um estado de baixa e outro de alta resistência nessas junções túnel planares exige a utilização de processos litográficos para a realização de medidas elétricas sob correntes perpendiculares às camadas na geometria de pilares. Além do interesse e da curiosidade científica, a TMR imediatamente despertou um enorme interesse tecnológico acrescentando à excelente performance dos dispositivos GMR as características de maior velocidade de chaveamento, menor consumo e maior robustez à exposição à radiação, além de serem a base das MRAMs, colocadas no mercado a partir de 2006 [6]. As primeiras MTJs foram fabricadas em 1995 pelos grupos de Moodera e Miyasaki utilizando barreira túnel de óxido de alumínio amorfo,  $\text{AlO}_x$  [29, 30]. A partir disto vários óxidos foram utilizados como barreira túnel, mas os melhores resultados foram encontrados com o óxido de magnésio cristalino,  $\text{MgO}$ , devido às suas propriedades de tunelamento dependente do spin [31].

Foi utilizando barreiras túnel que correntes polarizadas em spin foram eficientemente injetadas em semicondutores [32-34]. Porém a detecção elétrica, isto é, através de um segundo contato ferromagnético (e conseqüentemente de uma segunda barreira túnel entre o semicondutor e o segundo contato ferromagnético), diminuía consideravelmente as probabilidades de se detectar a mesma polarização em spin que foi injetada no primeiro contato ferromagnético. Há enormes dificuldades em se fabricar um dispositivo eficaz devido aos processos de segregação superficial, interdifusão, dissociação e reatividade químicas nas interfaces metal/semicondutor. Uma nova forma de detecção surgiu a partir do princípio de bombeamento óptico. Nesse caso, portadores de carga (elétrons ou buracos) polarizados em spin são criados em um semicondutor a partir da injeção de luz circularmente polarizada [35, 36]. Na detecção óptica ocorre o processo inverso, em que uma corrente elétrica polarizada em spin gera uma luz circularmente polarizada. O dispositivo que permite este tipo de detecção é chamado de Spin-LED (*Spin Light Emitting Diode*) [37, 38].

Um dispositivo Spin-LED é formado por um diodo *p-i-n* semicondutor, de forma que a região *i* é formada por um poço quântico. Quando os elétrons injetados chegam ao poço

quântico, o processo de recombinação faz com que a luz emitida possua polarização circular para a direita ou para a esquerda. Para que isto ocorra, o processo de recombinação é submetido às regras de seleção que dizem que a orientação dos spins deve ser paralela (ou antiparalela) ao eixo de quantização do poço quântico [39]. Ou seja, as regras de seleção ditam que a injeção da corrente polarizada em spin deve ocorrer a partir de um material com magnetização perpendicular ao plano do dispositivo. Desta forma, para se obter uma detecção óptica eficaz é preciso que o metal ferromagnético, fonte da corrente polarizada em spin, possua magnetização perpendicular. Isso só é possível de duas maneiras: através de campos magnéticos externos (necessários para orientar a magnetização da camada ferromagnética perpendicularmente, se ela é paralela ao plano) ou fazendo com que a camada ferromagnética possua magnetização perpendicular ao plano naturalmente, tornando desnecessária a aplicação de campos magnéticos externos. A fabricação de dispositivos Spin-LED, por si só, demonstrou-se pouco atrativa tecnologicamente comparativa aos LEDs convencionais. No entanto, desperta grande interesse em futuras aplicações comerciais como base de dispositivos tipo VCSELs (*Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser*) e VECSELs (*Vertical-Externally-Cavity Surface-Emitting Laser*), usados atualmente como dispositivos lasers de estado sólido na faixa do infravermelho próximo para aplicações na área de espectroscopia e também telecomunicações. No VCSEL temos uma estrutura diodo com dois espelhos, enquanto no VECSEL um dos dois espelhos usados é externo.

Neste trabalho investigamos um dispositivo tipo Spin-LED com camadas ferromagnéticas com magnetização perpendicular que dispensam a aplicação de campo magnético externo. Além desse primeiro capítulo de introdução, organizamos esse trabalho do seguinte modo. O segundo capítulo relata os princípios físicos utilizados em todo este trabalho, como sobre a origem da magnetização perpendicular de interesse para os dispositivos Spin-LED e VCSEL. No terceiro capítulo todas as técnicas experimentais utilizadas são abordadas do ponto de vista de seus princípios físicos de funcionamento. Os resultados obtidos estão separados nos dois capítulos seguintes. No quarto capítulo são mostrados os resultados relacionados à fabricação e otimização dos eletrodos injetores, enquanto que o quinto capítulo é dedicado à fabricação dos dispositivos Spin-LED. O sexto capítulo traz as conclusões e as perspectivas futuras deste trabalho.



# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

Este capítulo tem por objetivo definir e explicar os principais conceitos utilizados neste trabalho. A origem física da anisotropia magnética perpendicular é descrita, bem como seus principais efeitos. Em seguida, são descritos os dispositivos Spin-LED e VCSEL, com ênfase especial nos fenômenos físicos envolvidos.

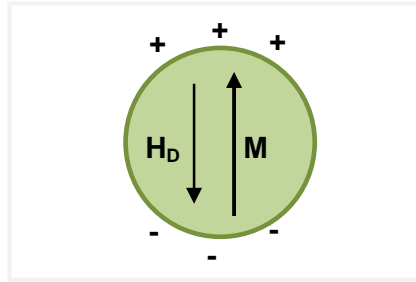
### 2.1. Anisotropia magnética perpendicular

A aplicação de um campo magnético externo em uma amostra magnética faz com que ocorra a interação entre o campo magnético e os momentos magnéticos da amostra, proporcionando o alinhamento destes momentos com a direção do campo aplicado. A partir disso, é de se esperar que essa interação tenha validade para qualquer direção em que o campo seja aplicado. Ou seja, é esperado que a resposta magnética da amostra seja sempre a mesma independente da direção de aplicação do campo. Ou ainda, é esperado que a interação dos momentos magnéticos com o campo magnético aplicado seja isotrópica. Mas isso nem sempre é verdade. Dependendo da direção em que o campo é aplicado em uma amostra magnética, os momentos se alinham mais, ou menos, facilmente. Esta propriedade é conhecida como anisotropia magnética, em que a resposta magnética de uma amostra é diferente para direções diferentes de aplicação de um campo magnético. A direção na qual os momentos magnéticos tendem a se alinhar mais facilmente com o campo aplicado é chamada de eixo de fácil magnetização. Analogamente, a direção em que os momentos magnéticos tendem a se alinhar com mais dificuldade com o campo é chamada de eixo de difícil magnetização.

Basicamente, a origem da anisotropia magnética é apoiada em dois efeitos distintos: a anisotropia magnetocristalina, relacionada diretamente à rede cristalográfica da amostra em questão, através da interação spin-órbita, e a anisotropia de forma, relacionada à interação dipolar magnética. Quando a amostra em questão é um filme fino, ou seja, a sua espessura é de cerca de alguns nanômetros, ao menos mais uma contribuição deve ser levada em consideração, a chamada anisotropia magnética de superfície.

### 2.1.1. Origem da anisotropia de forma

A magnetização de um corpo ferromagnético de tamanho finito gera dipolos magnéticos nas suas superfícies, que por sua vez vão gerar um campo magnético. Este campo magnético, chamado de campo desmagnetizante, ou campo dipolar,  $H_D$ , vai ter direção oposta à direção da magnetização, como mostra a ilustração na Figura 4.



**Figura 4 – Campo desmagnetizante  $H_D$  gerado pela magnetização  $M$  de uma partícula magnética esférica [40].**

A energia relacionada com a interação da magnetização com o campo dipolar é chamada de energia magnetostática, e é dada na sua forma mais geral (por unidade de volume), por

$$E_{EST} = -\frac{1}{2}\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_D \quad \text{Equação 2}$$

como  $H_D$  depende do valor da magnetização, dizemos que ele é igual a

$$H_D = -N_D M \quad \text{Equação 3}$$

em que  $N_D$  é o fator de desmagnetização, que descreve a relação da forma geométrica da amostra magnética. Em coordenadas cartesianas,  $N_D$  é escrito em função de três fatores desmagnetizantes, um para cada eixo de coordenada ( $N_x$ ,  $N_y$ ,  $N_z$ ). Se a amostra possui uma assimetria em suas dimensões, ela será refletida na forma (na direção) do campo desmagnetizante e, conseqüentemente, na energia magnetostática, gerando assim a anisotropia magnética de forma.

Quando a amostra magnética é um filme fino, o seu comportamento magnético é diferente do comportamento do seu estado massivo, *bulk*. Neste caso, a anisotropia de forma vai influenciar enormemente o comportamento magnético da amostra, de modo que, para um filme magnetizado uniformemente, a energia magnetostática por unidade de volume pode ser escrita como:

$$E_{EST} = 2\pi M_S^2 \cos^2 \theta \quad \text{Equação 4}$$

onde  $V$  é o volume da amostra,  $M_S$  é a sua magnetização de saturação e  $\theta$  é o ângulo formado pelo vetor magnetização e a normal à superfície do filme. Podemos ver que, à medida que a magnetização se torna perpendicular à superfície do filme, a energia magnetostática aumenta, chegando ao seu valor máximo quando a magnetização é totalmente perpendicular. Assim, para minimizar esta energia, o sistema tende a fazer com que a magnetização fique paralela ao plano do filme, inibindo a presença de pólos magnéticos em sua superfície. Apesar desse resultado partir de uma aproximação contínua para a amostra magnética, e um filme fino ser composto por apenas algumas camadas atômicas mais adequadamente descrito como um sistema discreto, a maioria dos estudos adota esta aproximação, pois ela se revela em excelente acordo com os resultados experimentais [41, 42].

### 2.1.2. Origem da anisotropia magnetocristalina

Van Vleck, em 1937 [43], foi um dos primeiros a explicar a origem física da anisotropia magnetocristalina, dizendo que ela provém da interação spin-órbita [41], que nada mais é do que a interação entre o momento angular intrínseco do elétron, o spin, com o campo elétrico (também podemos dizer que com o campo magnético criado, já que  $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$ ), criado pelo seu estado orbital, ou mais precisamente, o seu momento orbital. Ele partiu do princípio de que, devido aos campos elétricos cristalinos, que surgem dentro de um cristal ao longo dos eixos cristalinos, o momento angular dos elétrons é acoplado à rede cristalina, de forma que as funções de onda dos elétrons refletem a simetria da rede cristalina. Desta forma, se o acoplamento spin-órbita é forte, a simetria induzida pelo momento angular orbital é refletida na direção dos spins dos elétrons. E, inversamente, o alinhamento do momento dipolar de spin na presença de um campo magnético se reflete na rede cristalina. Isso faz com que surja a anisotropia magnética cristalina [44].

A magnitude do acoplamento pode ser escrito como sendo proporcional ao parâmetro spin-órbita [45]  $\xi$ , que no caso de um átomo (íon) com um único elétron externo é dado por:

$$\xi = \frac{eh^2}{8\pi m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \quad \text{Equação 5}$$

em que  $e$  é a carga do elétron,  $h$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa do elétron,  $c$  é a velocidade da luz e  $V(r)$  é o potencial escalar esférico. Apesar de este parâmetro ser escrito para apenas um elétron, e consideramos que  $V$  é um potencial com simetria esférica, se verifica que esta aproximação é excelente para metais com estrutura cristalina cúbica [41]. Podemos ver que o parâmetro spin-órbita é escrito em termos de várias constantes, mas principalmente vai depender da forma do gradiente do potencial escalar. Ou seja, da forma do campo elétrico gerado pelo movimento orbital do elétron (e da forma do campo magnético gerado pelo momento angular do elétron). Como cada valor de momento angular está associado a um orbital atômico, é possível dizer que o parâmetro  $\xi$  vai depender da forma do orbital em que o elétron está. A extrapolação dessas conclusões a átomos com estados eletrônicos mais complexos não é nada trivial. Na verdade, o ferromagnetismo observado no Fe, Co e Ni metálicos está associado à hibridização de elétrons de orbitais  $s$  e  $d$  e corresponde ao chamado ferromagnetismo de banda eletrônica de elétrons itinerantes [45]. No entanto, a forma dos orbitais  $d$  é responsável pela manifestação de um forte acoplamento spin-órbita e se reflete numa forte anisotropia magnetocristalina nesses metais e em suas ligas com outros metais de transição.

Macroscopicamente, a energia de anisotropia magnetocristalina é escrita, basicamente, em termos das diferentes direções de um cristal (através de cossenos diretores). Como esta expressão é uma função complicada que reflete toda a simetria do sistema cristalino, vamos considerar o caso mais simples de uma amostra com anisotropia uniaxial, como um cristal com rede hexagonal. Definindo  $\theta$  como o ângulo formado entre o eixo de fácil magnetização e o vetor magnetização, podemos escrever a energia de anisotropia magnetocristalina como:

$$E_{MC} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad \text{Equação 6}$$

em que  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de anisotropia magnetocristalina do material. Normalmente a constante  $K_2$  é pequena, fazendo com que o termo de segunda ordem seja desprezível em relação ao de primeira ordem,  $K_1$ . Essa expressão mostra que, à medida

que a magnetização se afasta do eixo de fácil magnetização, a energia de anisotropia magnetocristalina aumenta. Logo, para minimizar esta energia, o sistema tende a exibir espontaneamente a magnetização paralela ao eixo de fácil magnetização. Este efeito é análogo ao de um campo magnético com o qual a magnetização interage, fazendo com que ela fique paralela ao eixo de fácil magnetização. Podemos, então, introduzir a noção de campo de anisotropia magnetocristalina,  $H_{MC}$ .

Para um filme fino, a constante  $K_1$  vai ser descrita pelo termo relacionado ao volume da amostra,  $K_V$ , e por um termo relacionado à superfície da amostra,  $K_S$ . Neste caso, a resposta magnética da camada atômica próxima à superfície da amostra se tornar-se importante em relação ao comportamento magnético de todo o filme. Desta forma, surge uma nova anisotropia, chamada de anisotropia de superfície.

### 2.1.3. Origem da anisotropia de superfície

Num filme fino, os átomos que estão na superfície sofrem uma assimetria nas suas ligações químicas; num cristal cúbico, por exemplo, as ligações presentes na direção perpendicular à sua superfície não são mais equivalentes às ligações nos eixos que estão no plano da amostra. Foi Néel, em 1954 [46], o primeiro a se interessar pelo comportamento magnético gerado por esta quebra de simetria, e através de um modelo fenomenológico simples chegou ao resultado de que essa assimetria de ligações na superfície é responsável por uma anisotropia magnética ao longo da normal do filme, chamada de anisotropia de superfície. A primeira evidência experimental desta anisotropia foi observada por Gradmann em 1968 [47] em filmes finos de NiFe sobre Cu (111). Essa anisotropia também possui origem magnetocristalina pois seu valor depende de como estão arranjados os átomos na superfície do filme, ou seja, da sua orientação cristalográfica e coordenação química. Por ser vinculada à normal do filme, esta anisotropia força a magnetização a ficar fora do plano, ou seja, perpendicular à superfície do filme. Como a anisotropia de superfície é confinada às primeiras camadas atômicas, ela é descrita não pelo volume da amostra, mas sim pela sua área superficial. Assim, a energia de anisotropia de superfície, por unidade de área, é escrita como

$$\frac{E_s}{A} = K_s \sin^2 \theta$$

**Equação 7**

em que  $K_S$  é a constante de anisotropia de superfície e  $\theta$  é, como definido anteriormente, o ângulo formado entre a magnetização e a normal do filme. A energia de anisotropia de superfície é mínima quando a magnetização é perpendicular ao plano do filme.

Para encontrar a expressão da energia magnetocristalina de um filme fino, a partir do fato de que a anisotropia de superfície faz com que a magnetização fique perpendicular à superfície do filme, considera-se que esta é a direção de fácil magnetização. Então, a parte relacionada ao volume da energia magnetocristalina, em analogia com a energia de anisotropia de superfície, é escrita como

$$E_V = VK_V \sin^2 \theta \quad \text{Equação 8}$$

de forma que a energia magnetocristalina total, por unidade de volume seja, em primeira ordem

$$E_{MC} = \frac{VK_V \sin^2 \theta + AK_S \sin^2 \theta}{V} \quad \text{Equação 9}$$

$$E_{MC} = \left( K_V + \frac{2K_S}{t} \right) \sin^2 \theta \quad \text{Equação 10}$$

onde  $t$  é a espessura do filme e o fator 2 multiplicando  $K_S$  vem do fato de considerarmos duas superfícies (superior e inferior) iguais para o filme fino. É importante salientar que, muitas vezes a magnitude de  $K_S$  vai ser maior do que a de  $K_V$ . Mas como a energia de anisotropia magnetocristalina varia inversamente com a espessura do filme, quanto mais espessa a amostra, menor a contribuição da anisotropia de superfície.

A anisotropia de forma tende a fazer com que a magnetização fique paralela à superfície do filme e, no caso em que o valor de  $K_S$  é significativo, a anisotropia magnetocristalina tende a fazer com que a magnetização fique perpendicular à superfície. Desta forma, a orientação da magnetização vai depender da competição entre estas duas energias, que vai ser regida pela espessura da amostra. Para espessuras muito pequenas, a energia magnetocristalina poderá se tornar maior do que a energia magnetostática e a magnetização poderá se tornar perpendicular ao plano. Para espessuras grandes, a energia magnetostática tenderá a dominar e a magnetização tenderá a ficar paralela ao plano do filme. Desta forma, podemos falar em uma espessura crítica,  $t_C$ , em que ocorre a transição da orientação da magnetização: para espessuras menores do que  $t_C$ , a magnetização é perpendicular, e para espessuras maiores do que  $t_C$ , a magnetização é paralela ao plano.

Escrevendo a energia de anisotropia magnética total, em primeira ordem, como:

$$E_A = \left( K_V + \frac{2K_S}{t} \right) \sin^2 \theta + 2\pi M_S^2 \cos^2 \theta \quad \text{Equação 11}$$

E fazendo a derivada dessa expressão em relação a  $\theta$  igual a zero, encontramos que a espessura crítica é dada por:

$$t_c = \frac{2K_S}{2\pi M_S^2 - K_V} \quad \text{Equação 12}$$

Ou seja, quanto maior o valor de  $K_S$ , maior a espessura crítica. Desta forma, quando é desejável um sistema com anisotropia magnética perpendicular estável e reprodutível (a espessura crítica não deve ser muito pequena devido aos efeitos de rugosidade e descontinuidade de recobrimento), é recomendável procurar materiais que possuam um alto valor de  $K_S$ .

Outros fatores podem contribuir para a anisotropia magnética em filmes finos. exemplos comuns são os efeitos de magnetostrição e efeitos magnetoelásticos. Em geral, esses efeitos são causados pela rugosidade, campos de tensão mecânica decorrentes do processo de crescimento, diferença de coeficientes de expansão térmica entre filme e substrato, ou ainda, incompatibilidade entre os parâmetros de rede entre o filme e o substrato sobre o qual foi depositado [48]. Quando a espessura do filme é menor do que a espessura crítica, dizemos que o regime é de crescimento coerente em que a incompatibilidade entre os parâmetros de rede na interface entre o substrato e o filme praticamente não existem [49], e podemos desconsiderar os termos de anisotropia magnetoelástica e magnetotristiva. Já no regime de crescimento incoerente, em que a espessura do filme é maior do que espessura crítica [50], as tensões decorrentes da diferença entre os parâmetros de rede faz com que seja necessário adicionar estes termos à expressão da energia magnética total.

#### 2.1.4. Materiais com forte anisotropia de superfície

A partir dos argumentos apresentados na seção anterior, é possível prever que camadas de espessura atômica de materiais magnéticos sempre apresentam anisotropia magnética perpendicular. Realmente isto acontece, mas nem sempre a espessura crítica

ultrapassa uma ou duas camadas atômicas. Do ponto de vista tecnológico não existe vantagem em se fabricar este tipo de amostra, já que a reprodutibilidade, e mesmo a facilidade em se fabricar uma ou duas camadas atômicas não são evidentes.

Em 1985, Carcia *et al.* [51] observaram anisotropia magnética perpendicular em multicamadas de Co e Pd (na notação usual Co/Pd). Mais tarde, em 1988, o mesmo grupo observou o mesmo fenômeno em multicamadas Co/Pt [52], dando vazão a uma série de resultados semelhantes, como multicamadas Co/Au [53], Co/Ru [54] e Co/Ir [49]. A motivação inicial desses trabalhos foi sempre com o objetivo de fazer amostras para gravação magneto-óptica. Desta forma, se pensava que somente multicamadas à base de Co, com camadas separadoras de um metal não-magnético, apresentavam anisotropia magnética perpendicular. Em 1992, Daalderop *et al.*, a partir de estudos teóricos confirmados experimentalmente, mostraram que multicamadas Co/Ni também apresentavam anisotropia magnética perpendicular [55].

Todos estes resultados são explicados pela existência da anisotropia de superfície, que no caso de multicamadas é chamada de anisotropia de interface, já que é a interface entre as camadas de Co e do metal em contato com ele que dá origem a esta anisotropia. Algumas ligas à base de Co possuem esta propriedade, com magnitude muito menor do que as multicamadas e sempre sob condições restritas de ordenamento cristalino. Por exemplo, ligas CoNi, com composição equivalente à proporção química de multicamadas Co/Ni não apresentaram magnetização perpendicular [56]. Isso indica que este fenômeno é claramente explicado pela composição modular bem definida das multicamadas. Ou seja, sua origem está na interface entre as camadas formadoras.

Na literatura é conhecido o fato de que camadas atômicas de Co isoladas possuem espontaneamente a magnetização no plano do filme, devido à anisotropia de forma, que é mais importante do que a anisotropia de superfície (interface) neste caso, mesmo para camadas de espessuras da ordem de angstroms [57]. Mas quando uma camada de um metal, como os mencionados anteriormente, é depositada sobre a camada de Co, sob certas condições de espessura, a magnetização se torna perpendicular ao plano da amostra. Para diferentes metais, a magnitude da anisotropia de interface muda, ou seja, ela depende fortemente do metal em contato direto com o Co. Por exemplo, para uma mesma orientação cristalográfica dos planos paralelos à superfície, multicamadas Co/Ni possuem  $K_S$  menor do que multicamadas Co/Pd, que por sua vez apresentam  $K_S$  menor do que multicamadas Co/Pt [48]. Assim, somente a existência de um termo de anisotropia de interface não é suficiente para explicar completamente este fenômeno. É necessário conhecer a interação entre os átomos do metal em questão e os átomos de Co na interface entre as camadas, para conseguir explicar a diferença entre os valores de  $K_S$  encontrados.



Nos metais de transição, a estrutura eletrônica pode ser analisada em termos dos cinco orbitais  $d$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{3z^2-r^2}$ . Quando em *bulk*, a distribuição de ligações e de cargas é isotrópica, não existindo diferença entre as contribuições de cada orbital. Mas quando estes metais estão sob a forma de filmes finos, a própria anisotropia estrutural faz com que surjam diferenças entre as contribuições entre os orbitais que estão fora e no plano da superfície. Considerando uma camada de um metal de transição, como o Co, os orbitais no plano se hibridizam mais do que os orbitais fora do plano, mudando a largura das bandas dos orbitais  $d$  em cada uma destas direções. Isso faz com que ocorra uma diferença entre as populações de elétrons spin *up* e *down* em cada uma das direções, fazendo com que o momento magnético seja diferente em cada uma delas (maior na direção paralela ao plano do que na perpendicular) [58]. Isso mostra que a anisotropia magnética superficial também vai depender da largura das bandas dos orbitais  $d$  em cada uma das direções, ou seja, das hibridizações, como mostrado por Bruno [59].

Se uma camada de outro metal de transição é depositada sobre a camada de Co, ocorrerá a hibridização dos orbitais  $d$  destes dois metais na interface. Esta sobreposição vai fazer com que ocorra uma mudança em  $W$ , desta vez a sobreposição dos orbitais na direção perpendicular vai ser maior, diminuindo a largura  $W$ , e conseqüentemente fazendo com que  $K_s$  aumente nesta direção [60]. Ou seja, a própria deposição de um metal de transição sobre uma camada de Co faz com que a anisotropia de interface mude, favorecendo a magnetização ser perpendicular ao plano da amostra. Além disso, o parâmetro  $\xi$  vai mudar nesta situação, e vai depender do acoplamento spin-órbita não só do Co, mas também do metal utilizado [61]. Assim, a forte anisotropia de interface encontrada em multicamadas Co/Ni, Co/Pd e Co/Pt é explicada, e o fato das multicamadas Co/Pt possuírem uma anisotropia maior do que as multicamadas Co/Pd e Co/Ni tem origem no forte acoplamento spin-órbita dos elétrons  $5d$  da Pt, em comparação com os elétrons  $4d$  e  $3d$  do Pd e do Ni, respectivamente [62]. A diferença nos acoplamentos spin-órbita da Pt, o Pd e o Ni faz com que a magnitude das ligações atômicas nas interfaces das camadas seja diferente para cada sistema de multicamadas [63], refletindo na magnitude da anisotropia de interface.

Como diferentes orientações cristalográficas das camadas de Co e do metal depositado fazem com que a hibridização que ocorre na interface mude de magnitude, a anisotropia de interface vai assumir diferentes valores pra diferentes texturizações no plano das amostras. Por exemplo, as multicamadas Co/Pt depositadas com os planos (001), (011) e (111) paralelos à superfície dos filmes possuem os valores de  $K_s$  de 0,59, 0,42 e 0,97 mJ/m<sup>2</sup> [48]. Estes valores, além de dependerem da simetria de cada uma das texturizações, estão ligados ao fato de a direção  $\langle 111 \rangle$  ser a direção do eixo de fácil magnetização da

camada de Co quando ele é cfc (espessura  $\leq 2$  camadas atômicas), equivalente à direção  $\langle 0001 \rangle$  quando ele é hcp (espessura  $\geq 3$  camadas atômicas). Isso quer dizer que, quando a camada de Co nas multicamadas possui os planos (111) paralelos à superfície da amostra, além de as hibridizações dos orbitais  $d$  serem mais fortes na interface, aumentando o valor de  $K_S$ , o termo de volume  $K_V$  também é maior por causa da orientação cristalográfica. Conseqüentemente, o termo de anisotropia magnetocristalina  $K_I$  é maior nesta texturização. Isto é diretamente refletido na espessura crítica  $t_C$  de amostras formadas por multicamadas Co/Pt, Co/Pd e Co/Ni. Como a anisotropia magnetocristalina é maior para esta texturização, a espessura crítica é maior, o que faz com que sistemas de multicamadas deste tipo sejam mais estáveis e, conseqüentemente, ideais para estudos que envolvem amostras com magnetização perpendicular.

## 2.2. Dispositivo Spin-LED

Existem várias propostas de dispositivos spintrônicos semicondutores na literatura baseados na injeção e a detecção de uma corrente elétrica polarizada em spin. Em geral, o princípio de funcionamento explora tanto a existência de dois estados de resistência elétrica como a rapidez da comutação desses dois estados, como no caso das MRAMs.

Um destes dispositivos que será foco desse trabalho é o Spin-LED [38]. O Spin-LED alia a característica dos semicondutores de proporcionar recombinações radiativas de portadores de carga entre as suas banda de condução e valência, resultando na emissão de luz, com a injeção de corrente polarizada em spin, convertendo assim informação elétrica em óptica. Desta forma, este dispositivo permite a medida quantitativa da polarização em spin da corrente injetada, através de uma medida da polarização circular da luz emitida [17].

Um dispositivo Spin-LED é constituído de duas partes: a parte semicondutora e o eletrodo injetor. A primeira é essencialmente um diodo semicondutor, com a diferença que entre as regiões  $p$  e  $n$ , é colocada uma camada  $i$  de cerca de 10 nm, muito próxima em constituição ao material que forma as outras regiões. Essa camada possui um *bandgap* de menor energia do que as camadas que a circundam, atuando como um poço quântico. Normalmente as regiões  $p$  e  $n$  são formadas pela liga ternária AlGaAs, com dopantes específicos para fornecer o caráter  $p$  ou  $n$ , e a parte  $i$  é formada por uma camada do semicondutor GaAs, que possui um *bandgap* de energia menor do que o *bandgap* do AlGaAs. Sobre a região  $n$  da heteroestrutura semicondutora é depositada a segunda parte do dispositivo Spin-LED, o eletrodo injetor. A partir dele uma corrente polarizada em spin é injetada no diodo de forma que, ao chegarem no poço quântico, os elétrons recombina-se

com os buracos provenientes da região  $p$ , decaindo e emitindo fótons. Um esquema ilustrativo de um dispositivo Spin-LED é mostrado na Figura 5.

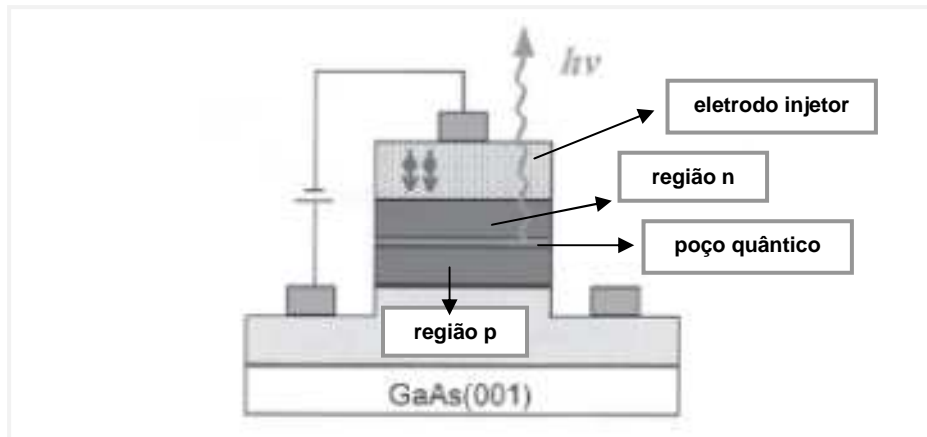


Figura 5 – Esquema ilustrativo de um dispositivo Spin-LED [64].

É através da medida da luz emitida pelo poço quântico, chamada de eletroluminescência, que podemos obter informações a respeito da polarização em spin da corrente injetada no semiconductor. A partir das regras de seleção ópticas, dependendo da orientação do spin do elétron que se recombina com um buraco no poço quântico, o fóton emitido vai ser polarizado circularmente para a esquerda ou para a direita. Assim, a análise da polarização da luz emitida pelo dispositivo pode ser diretamente relacionada à polarização em spin da corrente que foi injetada no semiconductor.

As regras de seleção ópticas que regem a eletroluminescência dizem respeito à transferência de momento angular do elétron para o fóton gerado no momento da recombinação elétron-buraco,  $e^-h^+$  [39]. A Figura 6 mostra um diagrama esquemático das bandas de condução e de valência ( $s$  e  $p$ , respectivamente) de uma estrutura tipo zinco-blenda (estrutura cristalina do arseneto de gálio, GaAs) massiva (*bulk*) (a), e quando confinada (b). As probabilidades de transição (indicadas pelos números 3 e 1 na Figura 6) são obtidas através dos elementos de matriz de transição, relacionados aos níveis envolvidos [39]. Assim, na forma massiva, a transição de um elétron com spin up proveniente da banda de condução,  $m_j=+1/2$ , para o estado com  $m_j=+3/2$  possui probabilidade três vezes maior do que a transição para o estado  $m_j=-1/2$  na banda de valência degenerada.

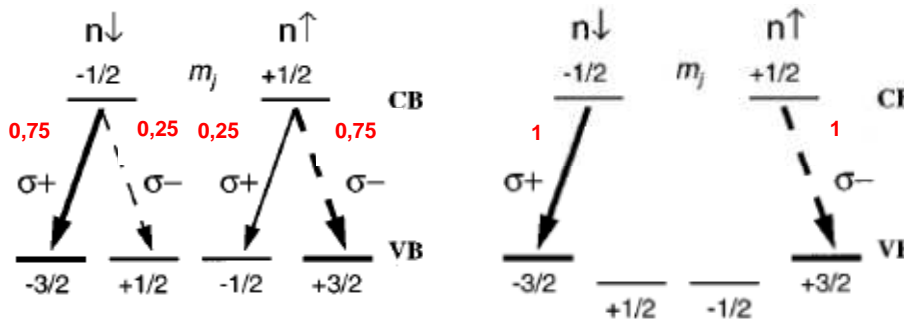


Figura 6 – Diagrama esquemático dos níveis de energia das bandas de condução (CB) e de valência (VB) para o GaAs (estrutura tipo zinco-blenda), (a) na sua forma massiva (bulk) e (b) quando confinado. Os números em vermelho indicam a probabilidade de cada transição [17].

Quando a camada de GaAs (ou quando uma estrutura do tipo zinco-blenda) é submetida a um confinamento (ou a um campo de tensão mecânica residual decorrente da condição de epitaxia), a degenerescência do nível  $j=3/2$  é removida na banda de valência. Desta forma os níveis com  $m_j=\pm 3/2$  (chamados de *heavy holes*, HH, por possuírem massa efetiva maior) fiquem mais próximos da banda de condução do que os níveis com  $m_j=\pm 1/2$  (chamados de *light holes*, LH, com menor massa efetiva), mudando o cenário das probabilidades de transição. Com o confinamento, a probabilidade de transição de um elétron com spin *up* vindo da banda de condução, para o estado com  $m_j=+3/2$  na banda de valência é praticamente 1, enquanto a probabilidade de transição do mesmo elétron para o estado com  $m_j=-1/2$  é praticamente nula.

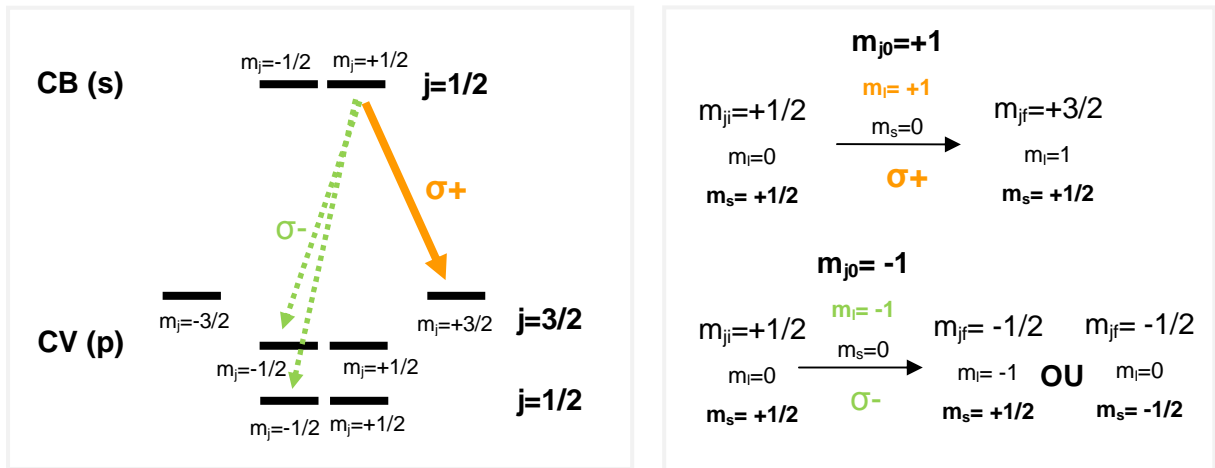
Por exemplo, vamos considerar o caso em que um elétron com spin *up*,  $m_s=+1/2$ , chega ao poço quântico e se recombina com um buraco, emitindo um fóton. Antes da recombinação, o elétron, que estava na banda de condução (s), possuía momento angular total  $m_{ji}$  igual à soma de seu momento angular orbital e seu spin, ou seja,  $m_{ji}=0+1/2=1/2$ . Assim que ele decai para a banda de valência, ele pode ir para qualquer um dos estados disponíveis, desde que a soma dos momentos angulares totais seja conservada. Ou seja, a soma dos momentos totais do elétron na banda de condução (antes da recombinação,  $m_{ji}$ ) e do fóton emitido ( $m_{j0}$ ), deve ser igual ao momento total do elétron na banda de valência (depois da recombinação,  $m_{jf}$ ):

$$m_{ji} + m_{j0} = m_{jf} \quad \text{Equação 13}$$

Admitindo primeiramente que o fóton seja circularmente polarizado para a direita ( $\sigma+$ ), ou seja, que ele possua momento angular orbital igual a  $m_l=+1$ , seu momento total vai

ser  $m_{j0}=+1$ . Assim, o momento total do elétron após a recombinação vai ser  $m_{jf}=+3/2$ , e o único estado com este valor de momento total na banda de valência é o com  $m_l=-1$  e  $m_s=+1/2$ . Podemos ver que, se um elétron com spin *up* decai no poço quântico, emitindo um fóton circularmente polarizado para a direita, ele continua mantendo a mesma orientação de spin depois da recombinação.

Admitindo agora que o fóton emitido seja circularmente polarizado para a esquerda ( $\sigma^-$ ), com momento angular orbital igual a  $m_l=-1$ , e momento total  $m_{j0}=-1$ . Pela conservação do momento angular total, o momento total do elétron após a recombinação deve ser  $m_{jf}=-1/2$ . Os dois estados disponíveis na banda de valência vão ser com  $m_l=-1$  e  $m_l=0$ , com  $m_s=+1/2$  e  $m_s=-1/2$ , respectivamente, e o elétron pode ou não manter a sua orientação de spin depois da recombinação. Um esquema mais completo dos níveis e das transições permitidas é mostrado na Figura 7.



**Figura 7 – Esquerda: Diagrama esquemático das bandas de condução (CB) e de valência (CV), e das transições permitidas em um poço quântico de GaAs. Direita: esquema ilustrativo das transições permitidas, conforme as regras de seleção ópticas conhecidas.**

Porém, como dito anteriormente, com a quebra de degenerescência nos estados com  $j=3/2$  mencionados acima, o nível de HH fica mais energético e, conseqüentemente, mais perto da banda de condução. Com isso os elétrons provenientes da banda de condução vão decair no nível  $m_l=\pm 3/2$ . Como explicado anteriormente, um elétron com spin *up*, vindo da banda de condução, ao decair num estado HH, vai sempre se recombinar com um buraco e assim gerar um fóton com  $m_l=+1$ , ou seja, circularmente polarizado para a direita. Logo, os fótons circularmente polarizados para a direita emitidos pelo poço quântico

vão ser relacionados somente aos elétrons com spin *up*. A mesma análise de conservação de momento angular é feita para elétrons com spin *down* vindos da banda de condução e decaindo na banda de valência. Com isso, podemos dizer então que os fótons circularmente polarizados para a esquerda, emitidos pelo poço quântico são relacionados somente aos elétrons com spin *down*. Sendo a polarização da luz emitida,  $P_C$ , definida por

$$P_C = \frac{I_{\sigma+} - I_{\sigma-}}{I_{\sigma+} + I_{\sigma-}} \quad \text{Equação 14}$$

onde  $I_{\sigma+}$  e  $I_{\sigma-}$  são as intensidades da luz circularmente polarizada para a direita e para a esquerda, respectivamente. Portanto, podemos dizer que

$$P_C \propto P_{EL} \therefore P_C = F \cdot P_{EL} \quad \text{Equação 15}$$

em que  $P_{EL}$  é a polarização em spin da corrente que chega no poço quântico, e  $F$  é um fator de proporcionalidade entre as duas polarizações, dado por [33, 65]

$$F = \frac{1}{1 + \frac{\tau}{\tau_{sf}}} \quad \text{Equação 16}$$

que nada mais é do que uma normalização em função dos tempos de recombinação  $e^-h^+$ ,  $\tau$ , e o chamado tempo de *spin-flip*,  $\tau_{sf}$ , na região  $n$  do Spin-LED. Assim, se  $\tau_{sf} \ll \tau$ , os elétrons perdem a polarização em spin antes mesmo de se recombinarem no poço quântico, e a polarização da luz não pode mais ser relacionada à polarização em spin da corrente elétrica.

Mas para que tenhamos esta relação entre a polarização da luz e a corrente polarizada em spin (ou seja, a detecção óptica da polarização em spin da corrente que é injetada no semiconductor) é preciso que os spins sejam paralelos ao eixo de quantização do poço, uma vez que a regra de seleção discutida acima é apenas a conservação do momento angular total. Este requisito indica que a magnetização do eletrodo ferromagnético injetor deve ser paralela ao eixo de quantização do poço, ou seja, perpendicular à superfície da heteroestrutura semicondutora que vai dar origem ao dispositivo. Uma forma de se conseguir que a magnetização do eletrodo injetor seja perpendicular é usar um material com anisotropia magnética no plano, e então aplicar um

campo magnético suficientemente grande para que a magnetização da amostra fique perpendicular, possibilitando a medida de eletroluminescência [18, 33, 34, 66-69].

Outra forma é fabricar um material que já possua a anisotropia magnética perpendicular a sua superfície, o que dispensa a necessidade de aplicação de um campo magnético externo para a realização da medida. Alguns trabalhos foram feitos utilizando multicamadas Fe/Tb como eletrodo ferromagnético injetor com magnetização perpendicular, mas até o presente momento somente polarizações da luz de 3% foram encontradas sem a aplicação de campo [70, 71].

### 2.3. Dispositivo VCSEL

Apesar de o dispositivo Spin-LED ser de grande valia na detecção da injeção eficaz da polarização em spin da corrente elétrica, ele possui uma pequena aplicação comercial direta. Utilizando seus princípios de funcionamento, um novo dispositivo spintrônico foi proposto, baseado no chamado *Vertical-Cavity Surface-Emitting-Laser*, VCSEL, que possui aplicações comerciais e vantagens em relação a lasers convencionais. Uma destas vantagens é a de que, como neste dispositivo a luz é emitida perpendicularmente a sua superfície, vários deles podem ser fabricados num mesmo *wafer*, diminuindo o custo de fabricação. Assim, os dispositivos podem ser testados *on-wafer*, e depois cortados em dispositivos individuais, ao contrário dos lasers convencionais em que a emissão da luz é paralela à superfície do dispositivo. Neste dispositivo, um poço quântico semiconductor é imerso entre espelhos de Bragg semicondutores, de forma que a luz emitida é amplificada por eles, e um laser é formado. Existe também o dispositivo VECSEL, *vertical-external-cavity surface emitting laser*, em que a única diferença de um dispositivo VCSEL é a de um dos espelhos de Bragg é substituído por um espelho externo ao dispositivo.

Um espelho de Bragg é uma estrutura que consiste numa sequência alternada de materiais ópticos diferentes, ou seja, com índices de refração diferentes. Isso faz com que ocorram reflexões de Fresnel em cada interface entre as camadas, e se as camadas ópticas que formam todo o espelho possuem espessura correspondente a  $1/4$  do comprimento de onda para qual o espelho é desenvolvido (para o comprimento de onda característico da emissão do poço quântico), a interferência entre os raios refletidos é construtiva, e ocorre uma amplificação do sinal inicial. Este tipo de espelho de Bragg é chamado de  $\lambda/4$ . Um esquema simples de um dispositivo VCSEL é mostrado na Figura 8.

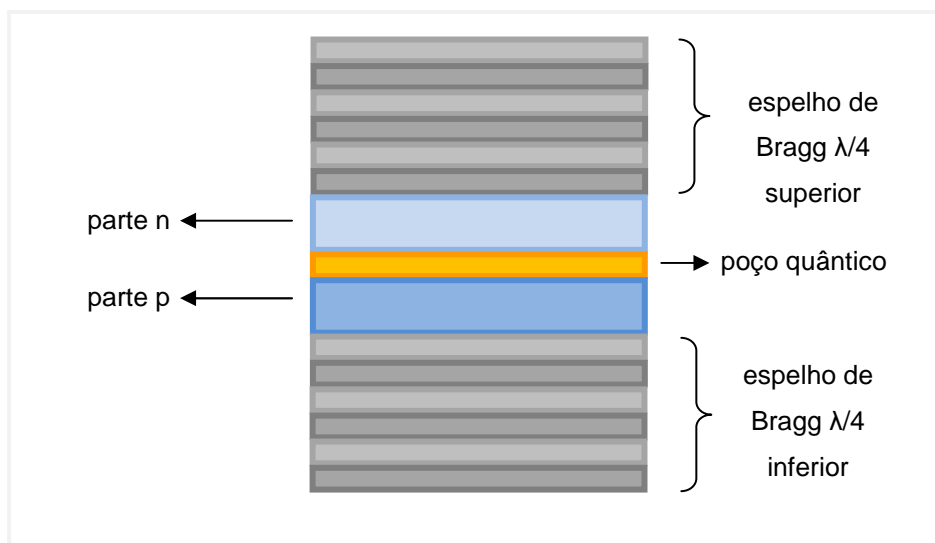


Figura 8 – Esquema simplificado de um dispositivo VCSEL.

No início, os dispositivos VCSELs eram apenas lasers que emitiam luz ao longo da direção perpendicular à superfície. Foram Hallstein *et al.* [72] e Ando *et al.* [73] uns dos pioneiros a demonstrar que, utilizando elétrons polarizados em spin, e o princípio básico do Spin-LED, a intensidade do laser aumentava muito, diminuindo consideravelmente o *threshold* (estado em que o menor ganho de sinal é igual às perdas do laser; é a partir deste estado que o uso do dispositivo é viável e, quanto menor as perdas, maior o ganho do sinal, e menor o *threshold*). Para criar uma corrente polarizada em spin em direção ao poço quântico do dispositivo, eles usavam o método do bombeamento óptico [35, 36], utilizando para isto um laser externo. Este método consiste no processo físico inverso do dispositivo Spin-LED. Isto é, a partir das mesmas regras de seleção ópticas populações de elétrons polarizados em spin eram criados a partir de luz circularmente polarizada incidente no dispositivo. Estes elétrons chegavam ao poço quântico do dispositivo (no diodo), realizando agora o mesmo processo descrito nos Spin-LEDs. Porém este método de bombeamento ótico só é possível através de um valor máximo de 50% da polarização circular inicial da luz [39], o que significa uma polarização em torno de 50% da corrente polarizada em spin.

Previsões teóricas e simulações mostraram que bombeamento elétrico, ou seja, criação de corrente polarizada em spin sem a utilização do método de bombeamento óptico e sim a partir de um contato elétrico, resultavam em intensidades de luz ainda maiores. Além disso, uma maior diminuição do *threshold* do laser era possível [74].

Um dos primeiros trabalhos a mostrar que a injeção elétrica de corrente polarizada em spin era possível foi feito por Holub *et al.* [75]. Neste trabalho, foi utilizado o



semicondutor magnético GaMnAs como fonte da corrente polarizada em spin, inserido entre o espelho de Bragg superior e a parte p do diodo. Com a utilização deste eletrodo injetor de corrente polarizada em spin era necessária a aplicação de fortes campos magnéticos externos para alinhar a magnetização das camadas de GaMnAs com a direção perpendicular à superfície do dispositivo. Com isso, a máxima polarização da luz emitida foi de 4%, à temperatura de 80K. Mais tarde, outro trabalho de Holub *et al.* [76] mostrou a primeira evidência de altos valores de polarização da luz emitida pelo dispositivo, cerca de 23% à 50K. Para isso, foi utilizado um contato Schottky de Fe exterior ao dispositivo, de modo que a corrente polarizada em spin era injetada pela sua parte inferior. Esta forma de injeção da corrente polarizada em spin tem a desvantagem de o transporte dos elétrons do contato até a região ativa do dispositivo poder fazer com que a polarização em spin da corrente diminua [77].

O ideal para que o dispositivo VCSEL seja comercialmente viável é a implementação de um eletrodo injetor ferromagnético diretamente no dispositivo, para que sejam reduzidas perdas na polarização em spin da corrente durante o trajeto dos elétrons até o poço quântico. Além disso, eletrodos ferromagnéticos com magnetização perpendicular são ainda mais promissores, pois dispensam a aplicação de campos magnéticos externos para o funcionamento do laser. Desta forma, a arquitetura dos dispositivos Spin-LED desenvolvidos neste trabalho são excelentes candidatos para a posterior implementação em dispositivos VCSEL.

# Capítulo 3

## Técnicas Experimentais

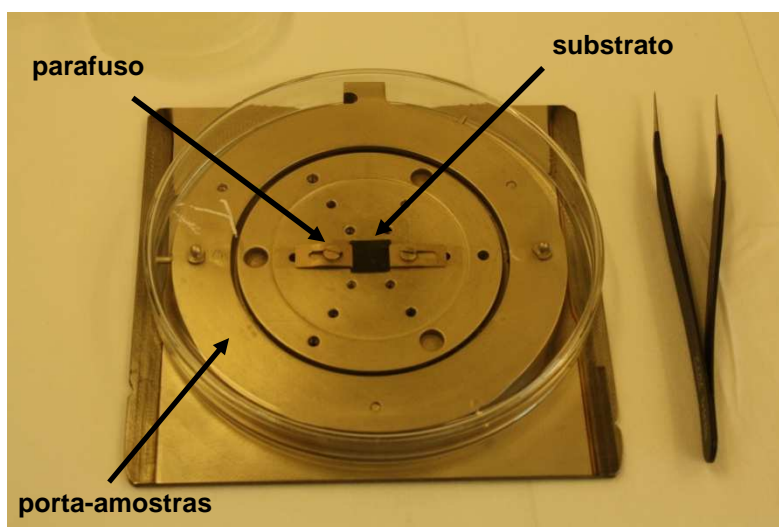
Todas as amostras estudadas neste trabalho foram fabricadas a partir da técnica de pulverização catódica assistida por campo magnético (*Magnetron Sputtering*), na *Unité Mixte de Physique CNRS/Thales*, em Palaiseau, França. Várias técnicas de caracterização estrutural foram utilizadas, como RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) e TEM (*Transmission Electron Microscopy*), além das técnicas de caracterização magnéticas como AGFM (*Alternating Gradient Force Magnetometer*), SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*) e MFM (*Magnetic Force Microscopy*), todas realizadas na Thales. Após estas caracterizações, as amostras consideradas ideais foram submetidas à litografia óptica, no mesmo local, para serem preparadas para as medidas de eletroluminescência realizadas no LPCNO (*Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets*) situado na Universidade de Toulouse, em Toulouse, França.

Neste capítulo serão apresentados os princípios físicos básicos de todas as técnicas de fabricação, caracterização e medidas utilizadas neste trabalho de doutorado.

### 3.1. Fabricação das amostras

A preparação dos substratos, para a posterior deposição das multicamadas, dependia da sua natureza. Os substratos de SiO<sub>2</sub>, utilizados nas etapas de otimização, foram limpos a partir de uma solução de sabão industrial, e enxaguados em uma cuba de água destilada, até a resistividade da água atingir o valor padrão de 11 MΩ. Os substratos de Si (001) monocristalino eram submetidos à limpeza RCA, explicada na seção 4.1.2. Após os devidos processos de limpeza, os substratos eram colados com resina PPMA em porta-amostra específico para o equipamento utilizado, para, então, serem introduzidos na câmara de deposição. Os substratos de GaAs e os diodos AlGaAs não eram limpos antes de entrarem na câmara de deposição, pois eles eram sempre submetidos ao processo de dessorção da camada de As amorfo, presente na superfície, que será explicado adiante. A resina PPMA não era utilizada neste caso, pois, como no processo de dessorção o substrato é aquecido a temperaturas próximas de 350°C, ocorre uma quebra das ligações

químicas na resina, não mantendo o substrato colado no porta-amstras. Neste caso uma cola prata era utilizada. Quando algum processo de litografia seria feito na amostra, o que impossibilita o uso de uma cola na parte traseira da amostra, o substrato era mantido no porta-amostra por parafusos, como mostra a Figura 9.



**Figura 9 – Fotografia do porta-amostra e do substrato utilizado no equipamento de pulverização catódica.**

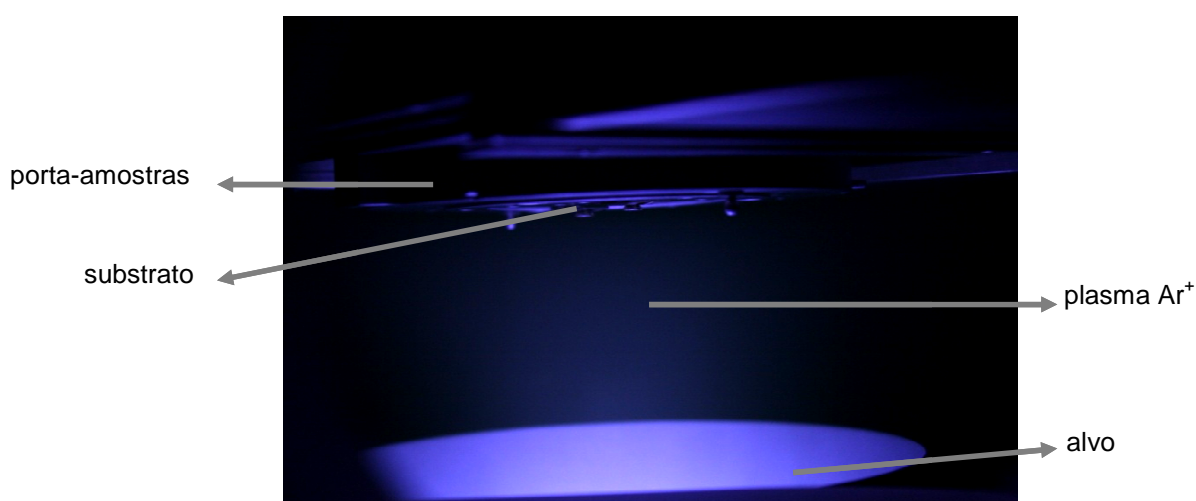
Como dito, todos os filmes utilizados neste trabalho foram feitos a partir da técnica de pulverização catódica assistida por campo magnético, a qual será explicada a seguir.

### **3.1.1. Pulverização catódica assistida por campo magnético**

Em 1852 e em 1858, Grove e Plucker [78] observaram que se uma descarga elétrica ocorre entre dois eletrodos separados por um gás ionizado sob baixa pressão, um filme fino se formava no eletrodo positivo (ânodo), constituído pelo mesmo material do eletrodo negativo (cátodo). Surgiu assim a pulverização catódica, que só foi explorada como técnica de deposição a partir de 1950, devido às limitações tecnológicas da época.

O princípio básico desta técnica de deposição está no gás ionizado presente entre os dois eletrodos. Quando estes eletrodos são submetidos a uma diferença de potencial, ocorre a formação de um plasma entre eles constituído pelos elétrons livres presentes na câmara de deposição e os íons do gás que foi injetado na câmara (normalmente um gás

nobre, como o argônio, Ar, que é o mais utilizado). Este fenômeno é visualizado pela aparição de uma descarga (lilás, no caso do Ar) na câmara de pulverização, como mostrado na Figura 10. No momento inicial em que o gás é injetado na câmara, os átomos do gás não estão ionizados. A ionização tende a ocorrer a partir do momento em que a diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos, de forma que os elétrons livres presentes na câmara são acelerados em direção ao ânodo, colidindo com os átomos do gás e provocando mais ionizações no caminho. Por sua vez os íons do gás vão ser acelerados em direção ao cátodo, colidindo com os seus átomos. Como estes íons possuem uma grande energia cinética, grande parte dela é transferida para os átomos que formam o cátodo (chamado agora de alvo – formado por uma pastilha do material desejado, de aproximadamente 0,5 cm de espessura). Os átomos do alvo são então ejetados em todas as direções, alguns deles chegando ao ânodo (chamado agora de substrato) e lá se depositam, formando o filme fino.



**Figura 10 – Vista lateral do porta-alvo e porta-amostra.**

Ao mesmo tempo em que os átomos do alvo são ejetados em direção ao substrato, elétrons secundários também são emitidos no mesmo processo. Estes elétrons secundários são de extrema importância, pois são eles os responsáveis pela manutenção do plasma e conseqüentemente pela formação do filme. Se não existissem estes elétrons secundários, os elétrons responsáveis pela ionização dos átomos de Ar seriam rapidamente absorvidos pelo substrato, e novos íons de Ar não seriam formados. Os átomos ejetados pelo alvo seriam somente aqueles provenientes das colisões com os íons de Ar formados anteriormente. Se novos íons não são formados, novos átomos do alvo não são ejetados

em direção ao substrato, e o processo de deposição pára. Com a emissão dos elétrons secundários, mais átomos de Ar sofrem ionização, e mais átomos do alvo são ejetados, juntamente com mais elétrons secundários. Este efeito é chamado efeito cascata, responsável pela continuidade do processo de deposição e pela auto-sustentação do plasma. Uma ilustração do processo de deposição é mostrada na Figura 11.

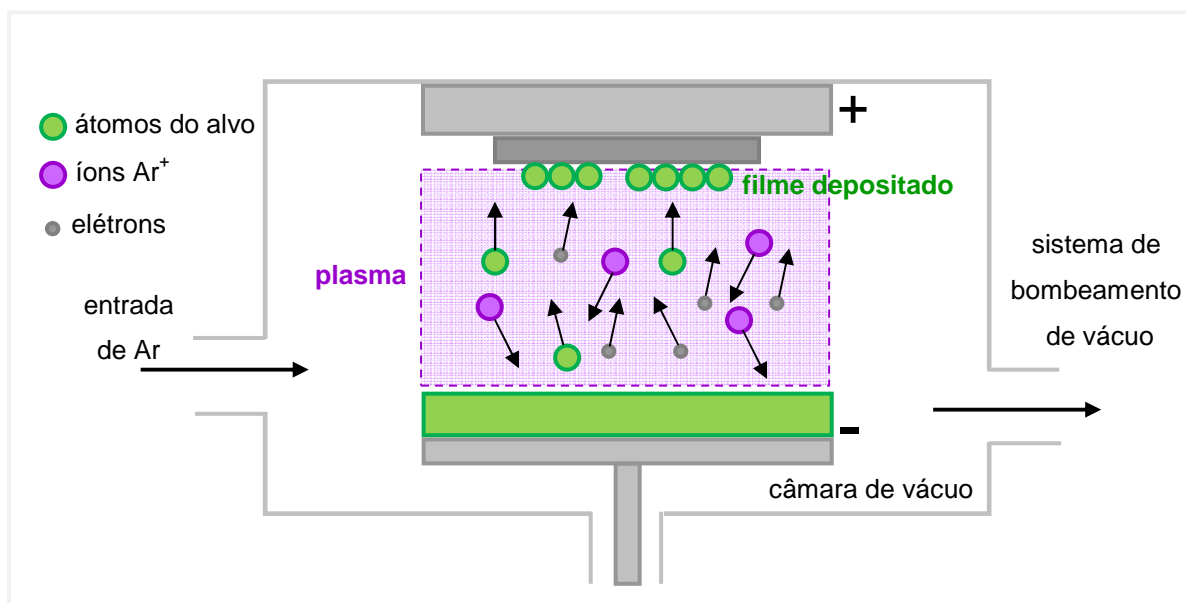


Figura 11 – Ilustração da deposição por pulverização catódica.

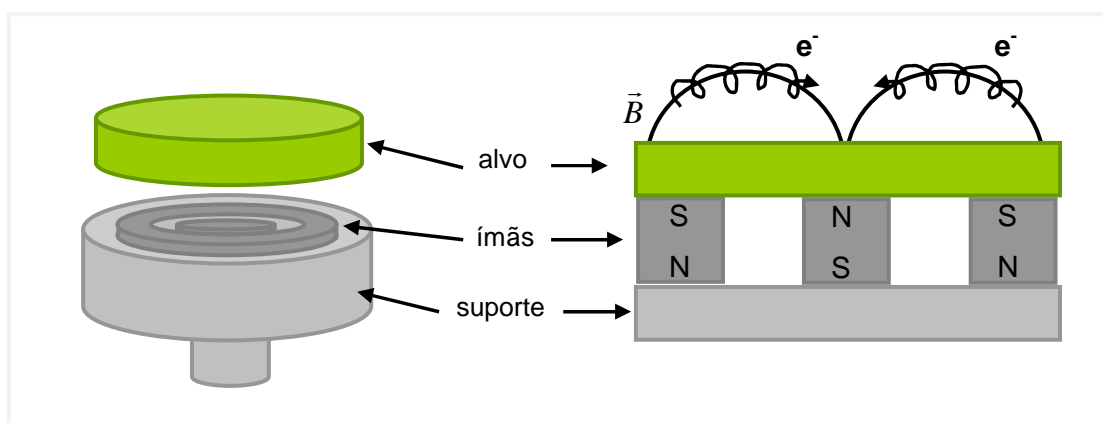
A corrente entre o alvo e o substrato aumenta durante a formação do plasma, chega a um valor constante quando o efeito cascata atinge seu valor ótimo, enquanto a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos é sempre mantida constante [79]. Existem três regimes principais de descarga, relacionados à densidade de corrente. O primeiro, denominado descarga de Townsend, possui uma fraca densidade de corrente, ou seja, uma fraca densidade de íons. O segundo, denominado regime descarga luminescente normal e anormal, com densidades de corrente de  $10^{-5}$  e  $10^{-1} \text{ A/cm}^2$  respectivamente, é importante por possuir uma densidade de corrente iônica considerável aliada a uma diferença de potencial grande. Nesse regime os íons possuem energia cinética elevada. O terceiro é o regime de arco que utiliza uma densidade de corrente muito grande e, por conta disso, é muito instável e perigoso [78]. É no regime de descarga luminescente anormal que os processos de deposição por pulverização catódica ocorrem.

A escolha de um gás nobre para a formação do plasma está relacionada à reatividade dos íons que formam o plasma com o alvo e com o filme formado; num processo de deposição não é desejável que ocorra uma reação entre eles, pois o interesse é o de se obter um filme com alto grau de pureza. Como algumas vezes acontece de o íon ser incorporado pelo filme ou mesmo pelo alvo, o número de reações deve ser o menor possível. Por isso gases nobres são utilizados, pela sua ausência de reatividade química. No entanto, não é possível descartar o processo de implantação iônica, em que átomos de materiais selecionados são implantados num filme. Isso pode ocorrer de forma não intencional ou proposital, utilizando os mesmos princípios básicos da pulverização catódica. O Ar é o gás comumente utilizado no processo de deposição por, além de ser um gás nobre, ser mais barato e de mais fácil obtenção [80].

Para que o plasma seja mantido e o filme seja formado, é necessário trabalhar em certos limites de pressão da câmara de vácuo. De acordo com a teoria cinética dos gases, em pressões em torno de  $2 \times 10^{-5}$  mbar, o livre caminho médio do elétron é da ordem de 300 cm, muito maior do que a distância entre o alvo e o substrato na câmara de deposição, que normalmente é de aproximadamente 10 a 20 cm. Sendo assim, a probabilidade de colisão dos elétrons secundários com os átomos de Ar é extremamente baixa, e nesta pressão o plasma se extingue. Desta forma, para que o plasma seja mantido, é necessário aumentar a pressão para valores em torno de  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$  mbar, de forma a diminuir o caminho médio do elétron e permitir o processo de ionização. Por outro lado, nestes valores de pressão o livre caminho médio dos íons de Ar, e também dos átomos ejetados pelo alvo, diminui, e o número de colisões que eles sofrem aumenta. Se os íons de Ar sofrem mais colisões, ao chegar ao alvo eles possuem menor energia e os átomos ejetados pelo alvo serão em menor número. Os poucos átomos ejetados, além de terem menor energia cinética, vão sofrer colisões ao longo do caminho entre o alvo e o substrato, diminuindo ainda mais a sua energia. Desta forma, a condição de manter o plasma faz com que a velocidade de deposição seja muito pequena.

Na década de 60, estudos baseados no comportamento do processo de deposição na presença de um campo magnético deram origem à pulverização catódica assistida por campo magnético [81]. Neste tipo de deposição, um ímã é colocado em contato com o alvo, de forma que um campo magnético, perpendicular ao campo elétrico, seja gerado na sua superfície. Desta forma, os elétrons e os íons  $\text{Ar}^+$  são submetidos a uma aceleração devido à força de Lorentz que surge por conta do campo magnético. Como os íons  $\text{Ar}^+$  têm uma massa considerável, a força de Lorentz não atua consideravelmente sobre eles, e suas trajetórias permanecem as mesmas, ou seja, mesmo com a presença do campo magnético, eles continuam indo diretamente de encontro ao alvo, bombardeando seus átomos. Já os

elétrons, por possuírem massa muito pequena, sofrem diretamente a ação desta força, e percorrem trajetórias helicoidais em torno das linhas de campo magnético. Isso faz com que os elétrons fiquem “aprisionados” pelo campo magnético numa região próxima ao alvo, mesmo se ele está negativamente carregado. A presença dos elétrons próximos ao alvo faz com que ocorram mais colisões com os átomos de Ar nesta região e, como os íons de Ar já estão próximos ao alvo, eles praticamente não perdem energia cinética antes de colidir com os átomos do alvo. Sendo assim, os átomos do alvo vão ter mais energia, e chegar com mais facilidade no substrato. Desta forma, a presença de ímãs em contato com o alvo faz com que, mesmo a pressões altas, a velocidade de depósito seja maior e o plasma seja mantido constante. Vários formatos de ímãs são utilizados, mas o mais comum, e o utilizado no equipamento presente na *Unité Mixte de Physique CNRS/Thales* é o em forma de anel, como mostra o esquema na Figura 12.

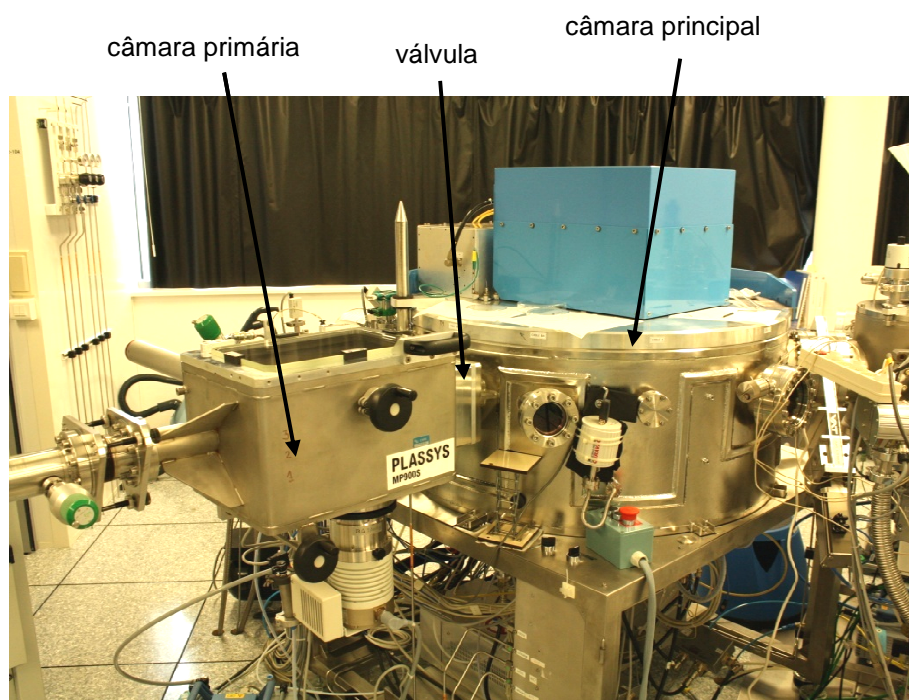


**Figura 12 – Ilustração do porta-alvo tipo magnetron usado na pulverização assistida por campo magnético.**

Acima é descrito o modo de deposição DC, que é quando a diferença de potencial aplicada entre o alvo e o substrato é mantida constante, utilizada quando o material que se deseja depositar é um metal. Existe outro modo de deposição, chamado de RF (*Radio Frequency*), em que a diferença de potencial aplicada entre o alvo e o substrato é aplicada alternadamente, com frequência de 13,56 MHz. Esse modo de deposição por pulverização catódica RF é utilizado quando se deseja depositar um material isolante sobre um substrato. Quando um alvo de material isolante é utilizado no modo de deposição DC (corrente contínua) a sustentação do plasma pelos elétrons secundários provenientes do alvo não ocorre, pois acontece uma reposição de cargas negativas na superfície do alvo

assim que o processo DC começa. Para sanar este problema, e fazer com que o plasma seja mantido, uma fonte de voltagem RF é conectada ao alvo. Assim, por vezes o alvo fica com potencial positivo em relação ao substrato, aumentando o número de colisões dos elétrons presentes na câmara de deposição com os átomos de Ar, mantendo a existência do plasma e tornando possível a deposição dos átomos provenientes do alvo no substrato [79, 81]

Neste trabalho, o equipamento de pulverização catódica utilizado, instalado na UMR CNRS/Thales, foi o da marca Plassys, modelo MP900S, mostrado na Figura 13. Nesta figura é mostrada a câmara primária e a câmara principal, onde ocorre o processo de deposição. A câmara primária possibilita o carregamento de porta-amostras à pressão atmosférica sem afetar a pressão da câmara principal a partir de uma válvula entre as duas. Assim que os porta-amostras são inseridos, o sistema de vácuo da câmara primária (uma bomba primária e uma bomba turbo) é responsável por pressões equivalentes à da câmara principal e, assim, os porta-amostras podem ser transferidos para esta última.



**Figura 13 – Fotografia do equipamento de pulverização catódica utilizado na *Unité Mixte de Physique* CNRS/Thales.**



A pressão de base da câmara principal é de aproximadamente  $5 \times 10^{-8}$  mbar. Ela é criada por um sistema de vácuo composto por uma bomba primária e uma bomba criogênica. Quando o processo de deposição vai ter início, a entrada de gás Ar é controlada até a pressão chegar a  $2,5 \times 10^{-3}$  mbar, valor padrão para os depósitos metálicos no modo DC. Para a deposição de MgO, no modo RF, a pressão utilizada é de  $4,0 \times 10^{-2}$  mbar. As velocidades de depósito utilizadas ficam em torno de 0,72 Å/s para o Co, 5,26 Å/s para a Pt, 8,11 Å/s para o Au e 0,21 Å/s para o MgO.

### 3.1.2. Dessorção da camada de As

Todos os substratos semicondutores, quando não são fabricados *in situ* com as camadas que são depositadas sobre eles, necessitam de uma camada de recobrimento sobre a sua superfície, para possibilitar o transporte sem danificar a sua superfície cristalina. Em substrato de GaAs ou AlGaAs, usualmente dois tipos de recobrimento são utilizados: uma camada de óxido de As e uma camada de As amorfo. Desta forma, antes de cada depósito, é necessário retirar a camada de recobrimento para se recuperar a superfície cristalina do substrato. No caso do recobrimento de As amorfo o método de retirada desta camada é chamado de dessorção.

O processo consiste em se aquecer lentamente o pedaço do substrato a ser utilizado, até aproximadamente a temperatura de 300°C em ultra-alto vácuo ( $10^{-9}$  mbar); com isso, a camada de As amorfo é evaporada da superfície do substrato. Neste trabalho, para que ocorra o aquecimento, o porta-substrato é colocado numa câmara acoplada com a máquina de pulverização catódica, possibilitando a dessorção e o posterior depósito *in situ*. Desta forma, é necessário introduzir o porta-amostras na câmara de depósito (câmara principal), para então transferi-lo para a câmara de dessorção através da câmara secundária. A Figura 14 mostra uma fotografia tirada das câmaras principal, secundária e de dessorção.

O monitoramento da retirada da camada de As da superfície do substrato é feito através de imagens RHEED (*Reflection High Energy Diffraction*) durante o processo de aquecimento. Assim que obtemos o padrão de imagens conhecido de uma superfície cristalina, com a primeira reconstrução possível, o aquecimento é desligado. Se o depósito a seguir deve ser feito em alta temperatura, o substrato é imediatamente transferido para a câmara de deposição, onde o receptáculo em que o porta-amostra é inserido já deve estar aquecido à temperatura desejada. Se o depósito a seguir deve ser feito à temperatura ambiente, o substrato é deixado na câmara de dessorção (ou na câmara secundária) até

seu resfriamento, sempre preservando o caráter *in situ* de todo o processo de fabricação das amostras.

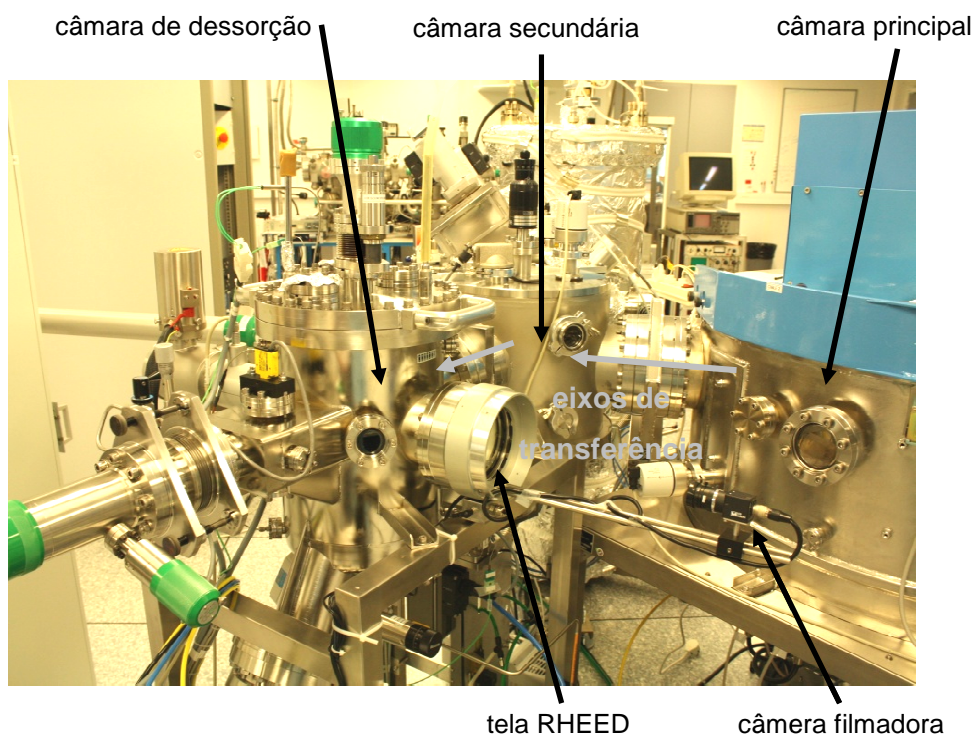


Figura 14 – Fotografia da câmara de dessorção da camada de As amorfo, acoplada ao equipamento de pulverização catódica disponível na *Unité Mixte de Physique CNRS/Thales*.

### 3.2. Caracterizações magnéticas

Todas as amostras foram submetidas a caracterizações magnéticas, sempre com o intuito de se obter informações sobre a anisotropia magnética perpendicular. Primeiramente as amostras eram medidas no magnetômetro AGFM (*Alternating Gradient Force Magnetometry*), pelo fato de a obtenção dos dados ser de mais fácil e rápida aquisição. No caso em que uma amostra apresentava magnetização perpendicular, ela era então submetida a medidas em um magnetômetro com sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), mais precisas e mais demoradas. A obtenção de imagens dos domínios magnéticos era então feito através do microscópio de força atômica, no modo MFM (*Magnetic Force Microscopy*).

### 3.2.1. AGFM (*Alternating Gradient Force Magnetometer*)

A técnica AGFM baseia-se na força que um gradiente de campo magnético exerce sobre uma amostra magnética. Esta força proporciona um deslocamento da amostra da sua posição de origem, e este deslocamento é proporcional ao momento magnético da amostra em questão. Desta forma, medindo o deslocamento é possível obter o momento magnético da amostra [82].

No equipamento AGFM a amostra é fixa em uma haste de pyrex, que por sua vez é conectada a um piezoelétrico bimorfo. Todo o conjunto está imerso numa sonda, formada por um revestimento de metal, que tem o objetivo de proteger a haste de pyrex devido a sua fragilidade. Dentro da sonda, a haste possui liberdade total para se mover, ao mesmo tempo que o sistema elétrico ao qual ela é acoplada também possui liberdade de movimento. O deslocamento da amostra (o deslocamento do sistema haste-amostra) é refletido no piezoelétrico bimorfo que gera um sinal elétrico proporcional ao deslocamento e portanto proporcional ao momento magnético da amostra [83]. Um esquema da sonda utilizada é mostrado na Figura 15(a).

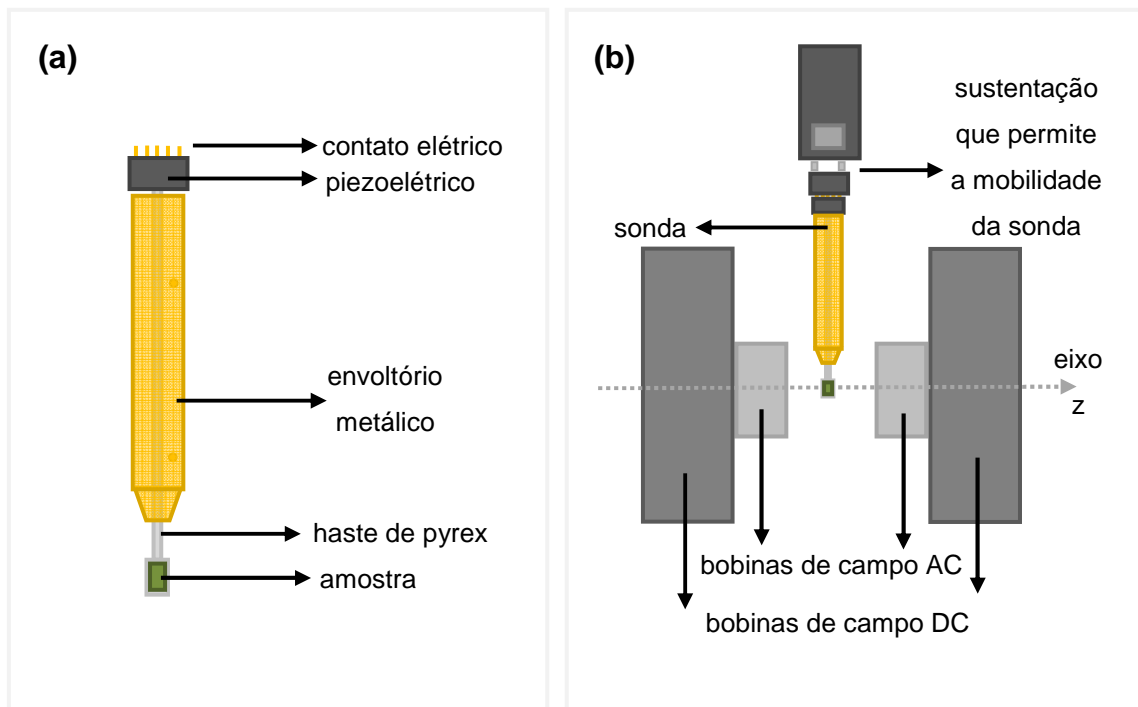


Figura 15 – Esquemas ilustrativos (a) da sonda utilizada no magnetômetro AGFM e (b) do magnetômetro.

O campo magnético gradiente alternado é aplicado transversalmente ao longo do eixo z, conforme Figura 15(b), e é gerado por um par de bobinas AC que atuam em oposição de fase (cada bobina é responsável por uma direção, +z e -z, do gradiente de campo). O fato de o gradiente de campo magnético ser alternado faz com que, em uma frequência de oscilação bem definida, o conjunto haste-amostra entre em ressonância mecânica com o campo magnético, fazendo com que o seu deslocamento seja maximizado. É nesta frequência de ressonância que as medidas de magnetização são feitas, e a obtenção do deslocamento máximo faz com que momentos magnéticos muito pequenos possam ser medidos ( $\sim 10^{-6}$  emu [84]), aumentando a sensibilidade do equipamento. A amostra é então colocada entre estas bobinas e também entre as bobinas maiores responsáveis pelo campo magnético contínuo DC (de até 20 kOe).

As curvas de magnetização são obtidas através da varredura do campo magnético DC, em conjunto com a aplicação do campo magnético AC sempre com frequência igual à frequência de ressonância haste-amostra, normalmente em temperatura ambiente. No equipamento AGFM utilizado neste trabalho, dois tipos de sondas foram utilizados, possibilitando a medida de magnetização da amostra com campo magnético aplicado paralelamente e perpendicularmente ao plano. A única diferença entre as duas sondas utilizadas estava na orientação da amostra em relação ao eixo z, sem mudança na sua constituição nem seu princípio físico.

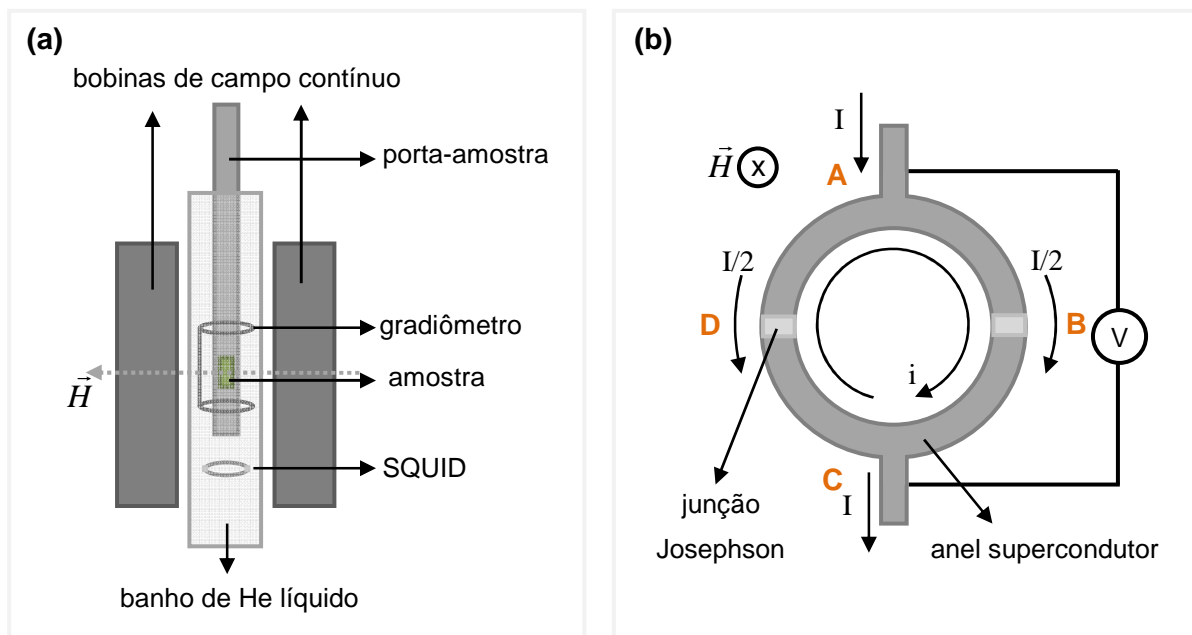
Neste trabalho foi utilizado um magnetômetro AGFM comercial, da marca Princeton Measurements Corporation.

### **3.2.2. SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*)**

SQUID é um dispositivo que essencialmente transforma fluxo magnético em uma voltagem, possível de ser medida e acoplada a um sistema elétrico. Um magnetômetro com sensor SQUID utiliza um destes dispositivos para medir a magnetização de amostras submetidas a um dado campo magnético. Porém, a medida é indireta, pois a amostra não fica exposta diretamente ao dispositivo. Um esquema do sistema de medida é mostrado na Figura 16 (a).

A amostra magnética se move através de um sistema de bobinas supercondutoras, chamado de sistema de detecção, ou gradiômetro, que tem como função detectar a variação de fluxo magnético que o movimento desta amostra cria, enquanto bobinas externas geram o campo magnético contínuo. Isso permite a obtenção de curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura na qual é mantida a amostra. Bobinas supercondutoras estão acopladas por indução ao dispositivo SQUID.

Assim, a variação de fluxo magnético vai fazer com que surja uma diferença de fase na corrente no dispositivo. ou seja, uma diferença de potencial entre suas extremidades, diretamente proporcional ao fluxo magnético criado pela amostra, e consequentemente proporcional ao seu momento magnético [85]. Toda a parte supercondutora do equipamento fica imersa num banho de He líquido a uma temperatura de 4,2 K.



**Figura 16 – Esquemas ilustrativos (a) do magnetômetro SQUID e (b) do dispositivo SQUID.**

Em um magnetômetro SQUID, a transformação de variação de fluxo magnético em voltagem é feita através do dispositivo SQUID formado por um anel supercondutor com uma ou duas junções Josephson, Figura 16(b). Uma junção Josephson é definida como formada por dois circuitos de supercondutores separados por uma fina camada de um material isolante por onde os pares de Cooper tunelam. Na ausência de campo magnético e de corrente, as funções de onda dos pares de Cooper estão em fase entre os dois lados de cada junção. Ou seja, estão em fase entre os arcos DAB e BCD.

Quando uma corrente  $I$  é aplicada entre as extremidades A e C (uma diferença de potencial) na Figura 16(b), as junções Josephson oscilam numa frequência bem definida. Quando um campo magnético externo é aplicado perpendicularmente ao plano do anel, uma corrente  $i$  é induzida. Esta corrente faz com que surja uma diferença de fase entre as funções de onda dos pares de Cooper através das junções, mudando frequência em cada uma delas. Sabendo a diferença de voltagem, é possível saber o valor de  $i$  e, através da

condição de coerência quântica (que diz que a diferença de fase total deve ser um múltiplo de  $2\pi$ ) podemos obter a relação entre a corrente e o fluxo que deu origem a ela, e assim obter o momento magnético da amostra.

A frequência de uma junção Josephson depende de constantes físicas fundamentais como a carga do elétron  $e$  e a constante de Planck  $h$ , além da diferença de potencial aplicada entre as suas extremidades. Como as medidas de frequência são muito precisas, variações muito pequenas de voltagem são percebidas, o que faz com que o magnetômetro SQUID seja o magnetômetro mais sensível da atualidade, medindo momentos magnéticos da ordem de  $10^{-8}$  emu.

O magnetômetro SQUID utilizado neste trabalho é o da marca Quantum Design.

### **3.2.3. MFM (*Magnetic Force Microscopy*)**

A técnica MFM de imageamento de domínios magnéticos só é possível a partir de um microscópio de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*). O AFM fornece informações sobre a topografia da superfície da amostra analisada através de uma ponta que possui espessura de apenas alguns nanômetros. Esta ponta (ou o *cantilever*, que é onde a ponta está acoplada) varre a amostra no plano x-y, reproduzindo o relevo da amostra através de interações (atrativas e repulsivas) entre os átomos da sua extremidade e os átomos da superfície. Através destas interações, a ponta se movimenta no eixo z de acordo com o relevo da superfície. O monitoramento deste movimento através de lasers fornece ao computador acoplado ao sistema as informações necessárias para a formação da imagem topográfica da superfície da amostra [86].

Existem três modos de se obter um mapeamento de uma superfície, todos eles relacionados com a interação entre os átomos da ponta e os átomos da superfície da amostra. No modo contato, a interação entre a ponta e a amostra é repulsiva e a ponta é mantida permanentemente em contato com a superfície da amostra. No modo dinâmico a interação é atrativa, pois a ponta permanece um pouco afastada da superfície da amostra tateando-a, numa frequência muito próxima à frequência de ressonância mecânica do sistema ponta-*cantilever*. E no modo não-contato a ponta fica ainda mais afastada da superfície da amostra ( $\sim 10$  nm), e o *cantilever* continua oscilando da mesma forma que no modo dinâmico. Neste modo de obtenção de imagem, as forças do tipo van der Waals se tornam desprezíveis, não interferindo na amplitude de oscilação (ou seja, não interferindo na imagem obtida), e outras interações presentes entre os átomos da ponta e os átomos da superfície podem ser mapeadas. É neste modo que a técnica de MFM é realizada. Se a

ponta é revestida com um material ferromagnético em estado remanente, as forças de interação de origem magnética entre a ponta e a amostra podem ser percebidas.

A interação magnética entre a ponta e a amostra pode ser repulsiva ou atrativa, dependendo da orientação da magnetização da ponta em relação a uma determinada região da superfície da amostra. É esta diferença entre repulsão e atração que vai ser responsável pelo contraste na imagem final, que vai ser obtida através da variação da fase em torno da frequência de oscilação da ponta. As interações atrativas estão relacionadas com regiões claras na imagem, enquanto interações repulsivas estão relacionadas com regiões escuras na imagem. Um esquema das interações de atração e repulsão numa amostra magnética é mostrado na Figura 17, na qual  $H$  é o campo magnético originado nas de fronteiras de domínios magnéticos presentes na amostra.

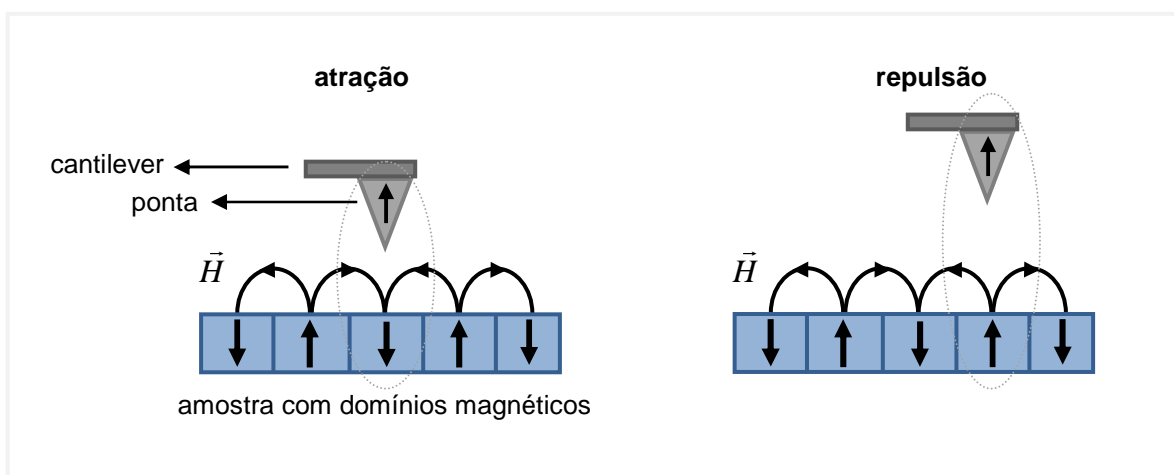


Figura 17 – Esquema ilustrativo do método de obtenção de imagens magnéticas a partir do microscópio MFM.

Como a componente de  $H$  que interage com a ponta é somente na direção perpendicular à superfície, na direção  $z$ , obtemos como resultado final uma imagem que traduz o mapeamento magnético da superfície da amostra (no plano  $x$ - $y$ ), analogamente ao mapeamento topográfico obtido através do AFM.

### 3.3. Caracterizações estruturais

Para se analisar a modulação química das amostras neste trabalho, ou seja, analisar a formação de multicamadas com camadas contínuas e interfaces bem definidas, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão disponível na *Unité Mixte de*

Physique CNRS/Thales. Adotaremos o acrônimo em inglês TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Para se analisar a estrutura da superfície dos substratos de GaAs e AlGaAs, bem como, a superfície das camadas depositadas foi utilizada a técnica de RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*).

### **3.3.1. TEM (*Transmission Electron Microscopy*)**

A resolução espacial obtida a partir da imagem de um objeto depende diretamente do comprimento de onda incidente sobre ele. No século XIX, tentativas de se fabricar um microscópio baseado em uma onda com comprimento menor do que a luz visível exploraram as radiações emitidas por partículas carregadas quando aceleradas ou desaceleradas. Foi só com a hipótese de de Broglie, em 1927, de que o elétron poderia ser associado a uma onda, de comprimento de onda muito pequeno, é que o microscópio eletrônico teve embasamento físico para ser fabricado. O desenvolvimento dos microscópios eletrônicos permitiu a obtenção das primeiras imagens em escala atômica.

Atualmente, dois tipos de microscópios eletrônicos são mais conhecidos: o microscópio eletrônico de varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) e o microscópio eletrônico de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*). Em ambos, um feixe de elétrons incide na amostra; a diferença entre eles é o processo de obtenção da imagem. No microscópio eletrônico de varredura a imagem é obtida através dos elétrons que são refletidos pela amostra. No microscópio eletrônico de transmissão, a imagem é formada a partir dos elétrons que atravessam a amostra, isto é, a partir dos elétrons que são transmitidos pela amostra. Ao contrário de um microscópio óptico, no microscópio eletrônico o feixe de elétrons interage consideravelmente com a amostra ao atravessá-la, fornecendo uma riqueza maior de informações estruturais.

A incidência do feixe de elétrons na amostra gera elétrons secundários (originários dos átomos da amostra), elétrons retroespalhados (originários da colisão entre os elétrons do feixe e os átomos da amostra), elétrons Auger, raios-x, elétrons transmitidos e elétrons difratados. Os elétrons retroespalhados, por exemplo, fornecem informação composicional química da amostra, enquanto os elétrons difratados fornecem informação sobre a estrutura cristalina da amostra [87].

A preparação da amostra é de extrema importância nesta técnica. Como são os elétrons transmitidos os responsáveis pela formação da imagem, a amostra deve ser fina o suficiente, de modo que os elétrons não percam energia e mudem o mínimo possível a sua trajetória quando a atravessam. Desta forma as amostras submetidas a este tipo de



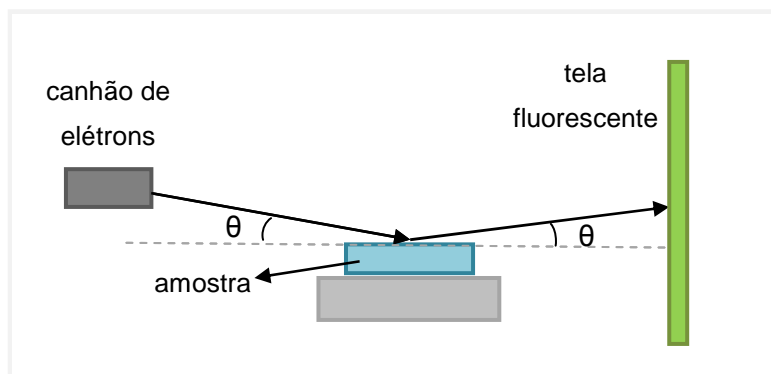
imageamento devem passar por um processo de preparação cuidadoso, para deixar a espessura da amostra em torno de algumas dezenas de nanômetros.

Para se obter uma imagem fiel da amostra, é necessário que somente os elétrons transmitidos cheguem à tela. Para isso, ocorre um bloqueio dos feixes dos elétrons difratados e dos elétrons espalhados pela amostra através da abertura correta da lente objetiva, situada entre a amostra e a tela. Este método de obtenção da imagem é chamado de imagem em campo claro. Neste método a imagem possuirá contraste dado por regiões escuras e claras, relacionadas às regiões da amostra que absorveram ou transmitiram mais o feixe de elétrons incidentes. Esta relação depende tanto da morfologia da amostra, quanto do número atômico dos átomos que a compõe: quanto maior o número atômico do átomo, maior será a fração de elétrons retroespalhados. O inverso também vale, ou seja, quanto maior o número atômico do átomo, menos elétrons são transmitidos pela amostra, fornecendo assim um contraste composicional da amostra na imagem formada.

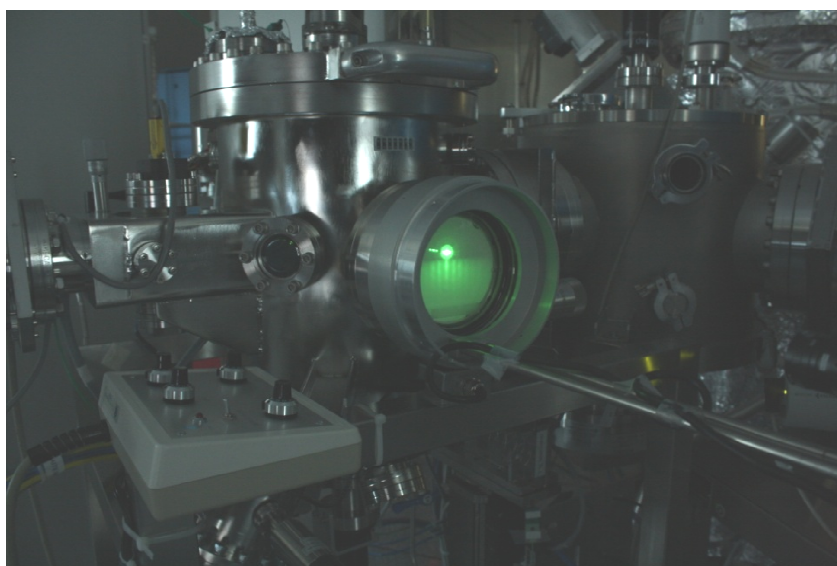
De forma análoga, a abertura da objetiva pode ser ajustada de forma a bloquear o feixe de elétrons transmitidos pela amostra, deixando disponível apenas o feixe de elétrons difratados ou o feixe de elétrons espalhados. Este método de obtenção da imagem é chamado de imagem em campo escuro. No caso do feixe de elétrons difratados, cuja difração é equivalente à difração de raios-x, através da lei de Bragg é possível saber com exatidão a estrutura cristalina da amostra.

### **3.3.2. RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*)**

Assim como nos microscópios eletrônicos, a natureza ondulatória do elétron é o fenômeno físico básico da técnica RHEED. Um feixe de elétrons incide sobre a superfície num ângulo rasante ( $\theta \sim 2^\circ$ ), de forma que os elétrons são difratados apenas pelos átomos da superfície da amostra. Os elétrons difratados interferem construtivamente em ângulos específicos, relacionados à estrutura cristalina e ao parâmetro de rede dos átomos na superfície da amostra. Desta forma, ao chegarem numa tela fluorescente, estes elétrons geram um padrão de difração regular relacionado às características da superfície da amostra [88]. A Figura 18 mostra um esquema de um sistema RHEED, enquanto a Figura 19 mostra a obtenção de uma imagem RHEED na tela fluorescente acoplada ao sistema disponível na *Unité Mixte de Physique CNRS/Thales*.



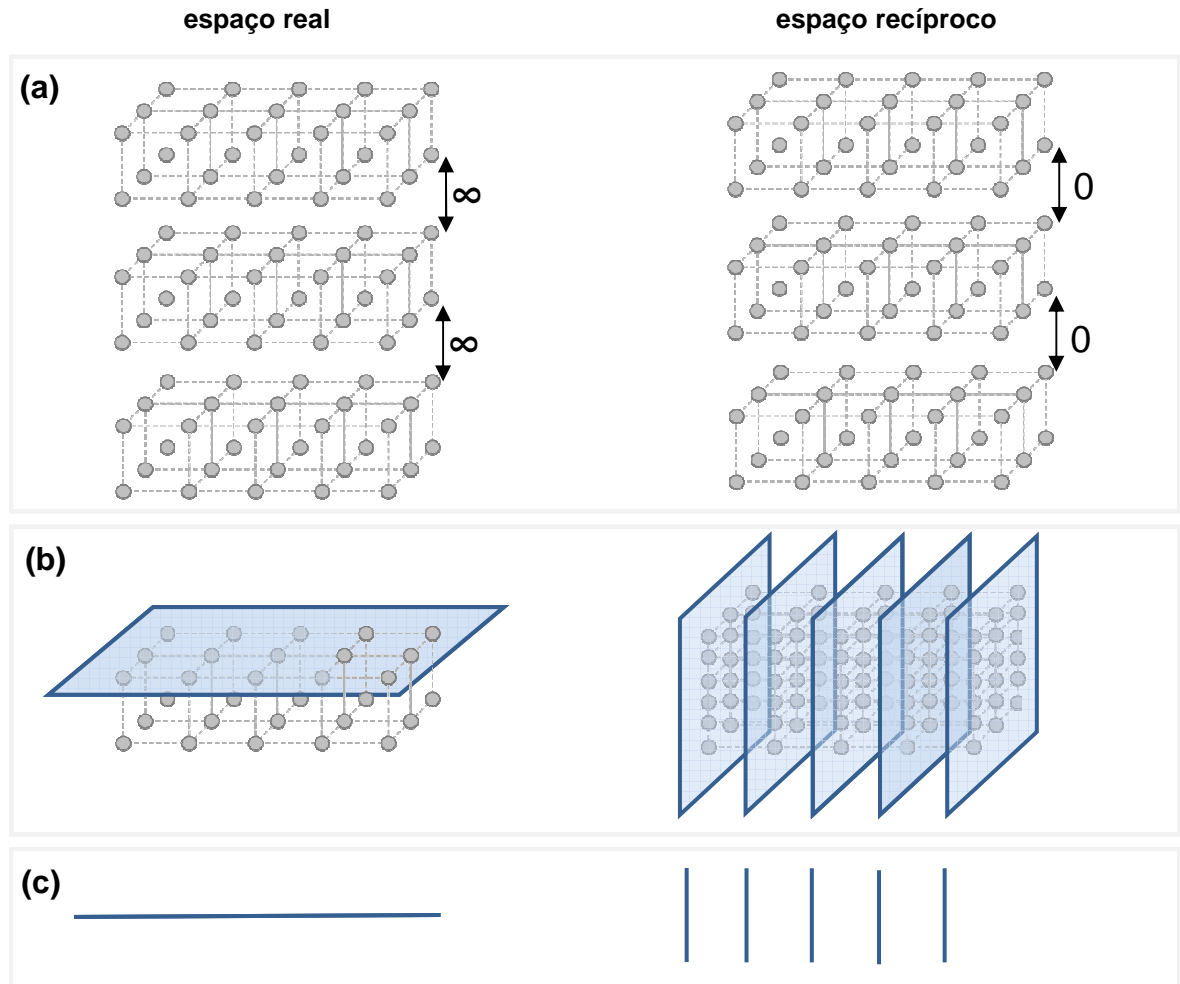
**Figura 18 – Esquema ilustrativo da obtenção de imagens RHEED.**



**Figura 19 – Fotografia tirada durante o processo de obtenção de imagens RHEED de uma superfície cristalina no equipamento disponível na *Unité Mixte de Physique CNRS/Thales*.**

Para podermos analisar a relação entre o padrão obtido na tela com a estrutura cristalina da superfície da amostra, é preciso recorrer ao conceito de espaço recíproco. No espaço real, para formarmos uma superfície (2D) a partir de um material massivo (3D), tomamos uma camada com espessura de um parâmetro de rede e virtualmente separamos ela do restante do material a uma distância infinita. No espaço recíproco isto equivale a dizer que a mesma camada é aproximada do restante do material a uma distância nula, Figura 20(a). Desta forma, enquanto no espaço real uma superfície equivale a um plano, no espaço recíproco o aglomerado de átomos na direção em que a camada foi aproximada do material faz com que uma superfície seja equivalente a um conjunto de linhas na direção da aproximação, Figura 20(b). O resultado é a vista lateral representada na Figura 20(c), que é

o padrão visto numa imagem RHEED. Assim, uma imagem RHEED é uma representação do espaço recíproco da superfície da amostra. Um esquema simplificado da explicação é mostrado na Figura 20.



**Figura 20 – Ilustrações dos espaços reais e recíprocos (a) da formação de uma superfície cristalina, (b) de uma superfície cristalina e (c) da vista lateral de uma superfície cristalina.**

Para relacionarmos a distância entre as linhas obtidas numa imagem RHEED com a distância entre os átomos na superfície da amostra, parte-se da análise da esfera de Ewald do sistema no espaço recíproco. A esfera de Ewald é uma representação de uma esfera centrada na superfície da amostra, com raio igual ao recíproco do comprimento de onda  $\lambda$  do elétron incidente,  $r = k_0 = 2\pi/\lambda$ . A difração ocorre somente quando a condição de Bragg para ângulos rasantes é satisfeita, isto é, nos pontos de intersecção entre as linhas relacionadas à superfície no espaço recíproco e a esfera de Ewald. Esta condição,

juntamente com a geometria do sistema RHEED fornece a seguinte relação entre a distância entre os átomos da superfície,  $d$ , e a distância entre duas linhas consecutivas na imagem,  $D$ ,

$$d = \frac{2\lambda L}{D}$$

Equação 17

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do elétron (que depende essencialmente da diferença de potencial aplicada no canhão de elétrons) e  $L$  é a distância do centro da amostra até a tela onde está a imagem [89].

### 3.4. Caracterização óptica

As medidas de espectroscopia de eletroluminescência estacionária realizadas nos dispositivos Spin-LED fabricados foram feitas no *Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets*, na Universidade de Toulouse, França, com o objetivo de se analisar a polarização circular da luz emitida pela parte semicondutora do dispositivo. Para a execução destas medidas, as amostras foram submetidas ao processo de litografia óptica, em que padrões de máscaras previamente estabelecidos foram utilizados, possibilitando a passagem de corrente elétrica de forma adequada através do dispositivo.

#### 3.4.1. Litografia óptica

A litografia óptica é amplamente utilizada na indústria semicondutora para a fabricação de circuitos impressos e miniaturização de componentes eletrônicos. Seu desenvolvimento começou em 1955 persistindo até hoje, o que possibilita a construção de vários componentes eletrônicos num mesmo *chip*, tornando possível a diminuição progressiva do seu tamanho [87].

O processo de litografia óptica consiste primeiramente na deposição de uma camada fotossensível sobre a amostra a ser trabalhada. Em seguida, uma máscara, composta por regiões transparentes e opacas, é colocada sobre a amostra e uma luz é projetada sobre ela. Este processo faz com que a imagem da máscara seja transferida para a camada fotossensível e conseqüentemente para a amostra.

A camada fotossensível é formada por substâncias (geralmente polímeros), chamadas de *resistes* que alteram suas propriedades (polimerizam ou dissociam) quando expostas à luz. Normalmente a solubilidade dos *resistes* é afetada quando ocorre a

exposição, permitindo a separação dos resistses em tipos diferentes. Os *resistes* positivos são aqueles em que ocorre uma quebra das suas ligações químicas quando expostos à luz, tornando-os solúveis em uma solução chamada de solução de revelação. Os *resistes* negativos são aqueles em que, ao contrário dos positivos, a exposição à luz os torna insolúveis à solução de revelação através de reações de polimerização.

O processo litográfico utilizado na maioria dos laboratórios de pesquisa é o de contato ou proximidade. Nele uma máscara é utilizada, com a imagem que deve ser reproduzida na amostra, já nas dimensões desejadas. A amostra é colocada na máquina alinhadora, com a camada de *resiste* já depositada, juntamente com a máscara. Após o processo de alinhamento, a amostra e a máscara são colocadas em contato e em seguida são expostas à radiação ultravioleta (cuja fonte é uma lâmpada de Hg). O tempo de exposição é calculado a partir da potência da lâmpada e da espessura do *resiste*, de modo a fornecer a dose de radiação necessária para que a imagem seja transferida de forma adequada para o *resiste*. Em seguida, a amostra com o *resiste* depositado é imersa na solução de revelação, em que somente as partes expostas à luz sejam retiradas da superfície da amostra, permanecendo apenas as regiões correspondentes ao mesmo padrão da máscara (no caso de um *resiste* positivo). Para um *resiste* negativo, as regiões submetidas à radiação é que são retiradas com a solução reveladora.

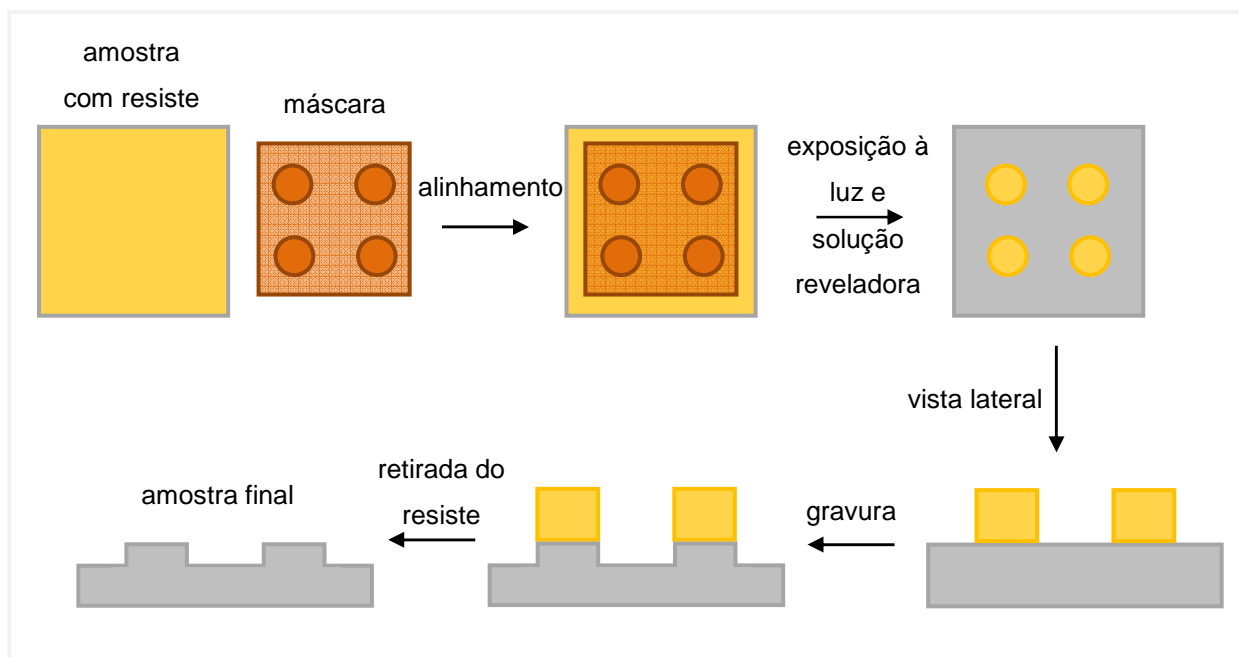


Figura 21 – Ilustração do processo de litografia óptica.

Geralmente o processo de litografia está associado ao processo de gravura iônica, que consiste no desbaste da amostra a partir de íons, como os de Ar. Depois que o padrão da máscara desejada é transferido para a amostra, ela é submetida à gravura iônica, de forma que as regiões com o *resiste* ficam protegidas do desbaste. Desta forma, após a gravura e a retirada do *resiste* residual (com um banho de acetona, dependendo da natureza do *resiste*), a superfície da amostra reproduz o padrão da máscara utilizada. Um esquema ilustrativo do processo litográfico, juntamente com a gravura, é mostrado na Figura 21.

### 3.4.2. Espectroscopia de eletroluminescência estacionária

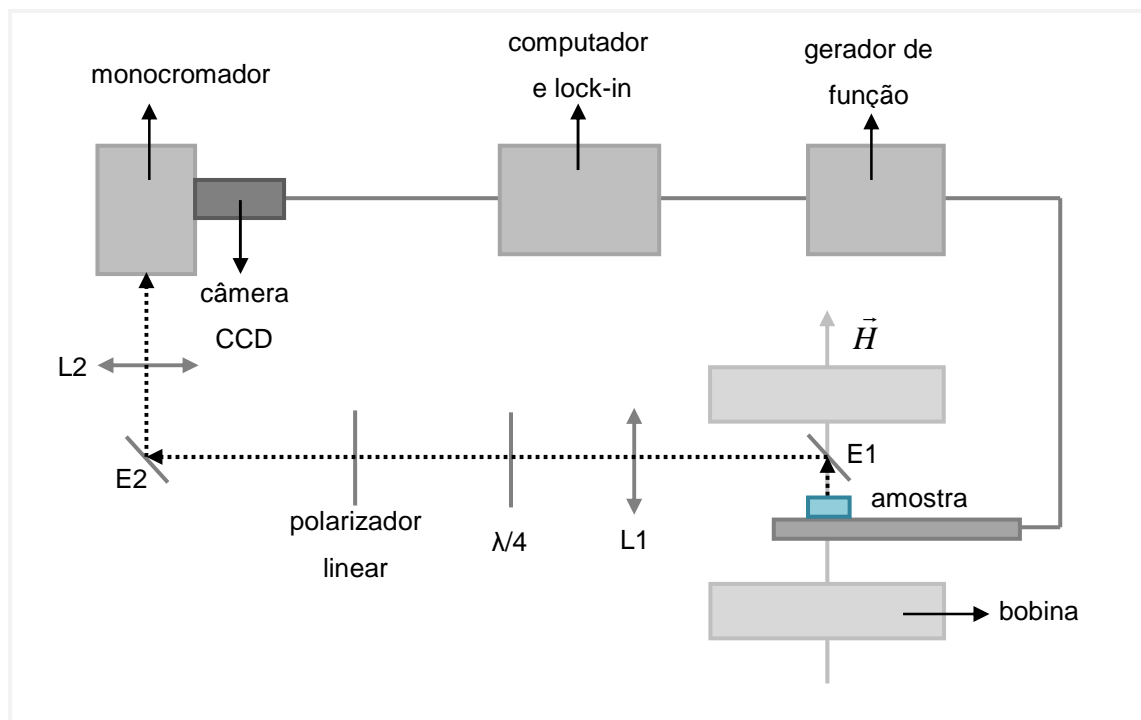
As medidas de eletroluminescência são baseadas na passagem de uma corrente elétrica no dispositivo, e a posterior análise da polarização circular da luz emitida por ele. A corrente elétrica alternada, AC, é criada por um gerador de pulsos elétricos com amplitude de tensão entre 0,10 V à 9,99 V com larguras de pulso variando entre 6,00 e 9,99 ns e intervalos entre um pulso e outro de 20 ns à 999 ms. Tipicamente, os valores experimentais utilizados são pulsos de largura de 1  $\mu$ s com intervalos de 20  $\mu$ s e cuja amplitude é regulada à partir da corrente aplicada no dispositivo. Como a duração dos pulsos é muito superior aos tempos de relaxação do dispositivo (de 10 ps à alguns ns), podemos considerar que os experimentos são feitos em um regime quase estacionário [90].

Para se realizar as medidas de eletroluminescência, o dispositivo é colocado num porta-amostras conectado a um criostato, alimentado por um circuito fechado de He. Este criostato permite que a temperatura da amostra varie entre 10 e 300 K. O porta-amostras é então colocado entre duas bobinas de Helmholtz responsáveis pela aplicação do campo magnético (de no máximo 8 kOe) paralelo (configuração Voigt) ou perpendicular (configuração Faraday) ao plano da amostra, de acordo com a posição do porta-amostras. É também neste porta-amostras que as conexões elétricas necessárias são feitas.

A luz emitida pelo dispositivo passa por uma série de lentes convergentes e polarisadores, até chegar ao monocromador acoplado a uma câmera CCD (charge-coupled device) para a aquisição da intensidade luminosa em função do comprimento de onda pelo computador acoplado ao sistema. Um diagrama esquemático do experimento é mostrado na Figura 22.

No caminho até a câmera CCD, a luz passa por um polarizador de 1/4 de onda, chamado de  $\lambda/4$ . Este polarizador transforma a luz circularmente polarizada em luz linearmente polarizada. Ou seja, a luz circularmente polarizada para a direita se torna linearmente polarizada ao longo do eixo x, por exemplo, enquanto a luz circularmente

polarizada para a esquerda se torna linearmente polarizada ao longo do eixo y. Desta forma um polarizador linear é colocado após o polarizador  $\lambda/4$  para selecionar somente uma polarização da luz de cada vez.



**Figura 22 – Diagrama esquemático da montagem experimental usados nas análises de espectroscopia de eletroluminescência estática na configuração Faraday. E1 e E2 são os espelhos, e L1 e L2 são lentes convergentes.**

A luz emitida pelo dispositivo passa por um polarizador linear e chega ao monocromador que seleciona a faixa do espectro a ser analisada. A intensidade é então captada pela câmera CCD, que converte o sinal óptico em elétrico, possibilitando a aquisição por um computador. Conectados ao mesmo computador temos o gerador de função e um amplificador síncrono (lock-in), que possibilitam a sincronização do sinal elétrico enviado para a amostra com o obtido pela câmera CCD.

# Capítulo 4

## Resultados Experimentais e Discussões

### - Eletrodos Injetores -

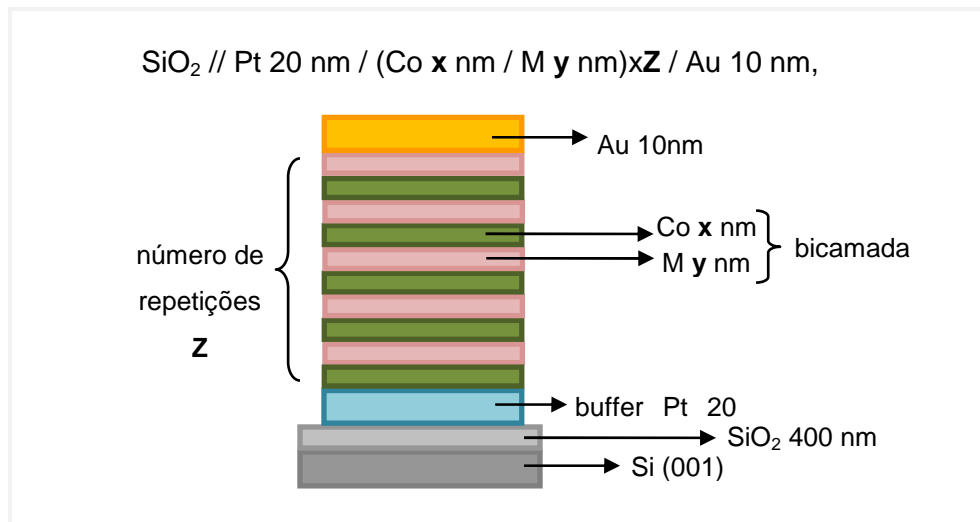
Este trabalho de doutorado se concentra em todas as etapas de fabricação e caracterização dos dispositivos Spin-LED. O início consiste na fabricação dos eletrodos injetores de corrente polarizada em spin com anisotropia magnética perpendicular, seguida pela implementação desses eletrodos sobre barreiras túnel de MgO crescidas sobre substratos de GaAs (001). O encerramento se dá com as medidas de polarização circular da luz emitida pelo poço quântico imerso na parte semicondutora utilizada como substrato após a realização das etapas de litografia necessárias à elaboração dos dispositivos. Como várias etapas foram seguidas, os resultados deste trabalho são apresentados em dois capítulos consecutivos. Neste capítulo, são apresentados os resultados referentes à fabricação dos eletrodos injetores, basicamente relacionados à otimização dos parâmetros de fabricação das multicamadas Co/Ni, Co/Pt e CoFeB/Pt, essencialmente a parte ferromagnética das amostras. Parâmetros, tais como as espessuras das camadas constituintes das multicamadas, o número de repetições das bicamadas, a mudança de substrato e a espessura da camada *buffer* (semente), foram investigados buscando a obtenção de uma amostra com uma forte anisotropia magnética perpendicular, e eles foram tais como as espessuras das camadas formadoras das multicamadas, o número de repetições das bicamadas, a mudança de substrato e a espessura da camada *buffer*.

#### 4.1. Etapa de otimização dos eletrodos injetores

Para começar a trabalhar com as multicamadas a base de Co, foi necessária a otimização das espessuras e do número de repetições das bicamadas formadoras. Vários artigos citam as espessuras ótimas das camadas utilizadas, e vários valores diferentes são mostrados. Essa discordância é comum, já que diferentes técnicas de deposição são utilizadas, e dentre as mesmas técnicas, diferentes parâmetros de deposição são variados, como a pressão e a velocidade de depósito, no caso da pulverização catódica. Por isso é



que este estudo em busca das espessuras ideais em todos os sistemas de multicamadas utilizados neste trabalho foi necessário, pois no equipamento de deposição utilizada por nós, na *Unité Mixte de Physique* CNRS/Thales, este tipo de amostras nunca havia sido feito. Para isto as amostras, todas crescidas à temperatura ambiente, possuíam a seguinte estrutura, cujo esquema é mostrado na Figura 18.



**Figura 23 – Esquema ilustrativo da estrutura utilizada para as amostras feitas na etapa de otimização das multicamadas.**

No crescimento destas amostras foram utilizados:

- substratos comerciais de Si (001) com uma camada de SiO<sub>2</sub> amorfo, com 400 nm de espessura. Utilizamos este substrato para a etapa de otimização por ele ser de simples preparação, ao contrário do substrato de GaAs com o qual são feitos os dispositivos Spin-LED, e assim várias amostras podiam ser feitas num mesmo dia;
- uma camada de 20 nm de espessura de Pt, chamada de camada *buffer* (semente), para induzir uma texturização dos planos (111) das multicamadas paralelos à superfície, a modo a fazer com que o eixo de fácil magnetização do Co (nas direções [111] e [0001] nas estruturas fcc e hcp, respectivamente) fique orientado perpendicularmente à superfície da amostra;
- uma camada de Co com espessura de x nm, cuja variação foi estudada. Também foi utilizada a liga CoFeB com composição em percentuais atômicos de 72:8:20;
- uma camada do metal M (Ni e Pt) com espessura de y nm, cuja variação também foi estudada;

- o número de repetições  $Z$ , que é o número de bicamadas Co/M são depositadas;
- uma camada de recobrimento de Au, de 10 nm de espessura, para proteger toda a amostra e evitar a sua oxidação. Outras camadas de recobrimento foram utilizadas, como uma camada de Pt de 3,0 nm de espessura, a fim de diminuir a espessura total de toda a estrutura. Foi observado que a mudança desta camada nunca alterou a magnetização final da amostra.

Com esta estrutura, foram estudadas as variações dos parâmetros  $x$ ,  $y$  e  $Z$ , através da análise feita a partir de caracterizações magnéticas das amostras, fundamentalmente a partir de medidas feitas em temperatura ambiente de ciclos de magnetização ( $M$ ) versus campo magnético aplicado ( $H$ ), ou seja, ciclos de histerese. A técnica de AGFM foi sistematicamente utilizada, porém cabe dizer que ela não é tão precisa como a técnica de SQUID, que apesar de ser muito mais sensível e independente da velocidade de varredura do campo magnético, requer um tempo muito maior para a realização das suas medidas. Sendo assim, nossas medidas AGFM foram comparadas com medidas SQUID e as condições utilizadas nas caracterizações AGFM mostraram-se adequadas, gerando ciclos de histerese análogos aqueles obtidos com a técnica SQUID. Assim, apresentamos alguns ciclos de histerese obtidos com a técnica SQUID de modo a garantir e demonstrar a confiabilidade das nossas análises.

Além de sempre procurar obter amostras com a maior anisotropia magnética perpendicular possível, outro fator levado em consideração nesta etapa de otimização foi o de que as amostras deveriam ter a menor espessura total possível. Isso porque a luz circularmente polarizada emitida pelo poço quântico no dispositivo Spin-LED deve atravessar todo o eletrodo ferromagnético para ser detectada, ou seja, ela percorre o caminho inverso da corrente injetada no dispositivo, pois no nosso caso a detecção se faz pela face superior da amostra, ou seja, na geometria Faraday. Isso indica que a luz deve ser o mínimo possível absorvida pelo dispositivo, o que implica num eletrodo injetor com a menor espessura possível. Assim sendo, o critério das menores espessuras também foi levado em consideração na escolha das amostras, sempre tendo em mente que o fator mais importante era o de apresentar a magnetização fora do plano. Além disso, cabe mencionar que os campos coercivos das amostras escolhidas não poderiam ter valores muito pequenos, de modo a estabilizar a reprodutibilidade das amostras.

#### **4.1.1. Calibração das espessuras e dos números de repetições**

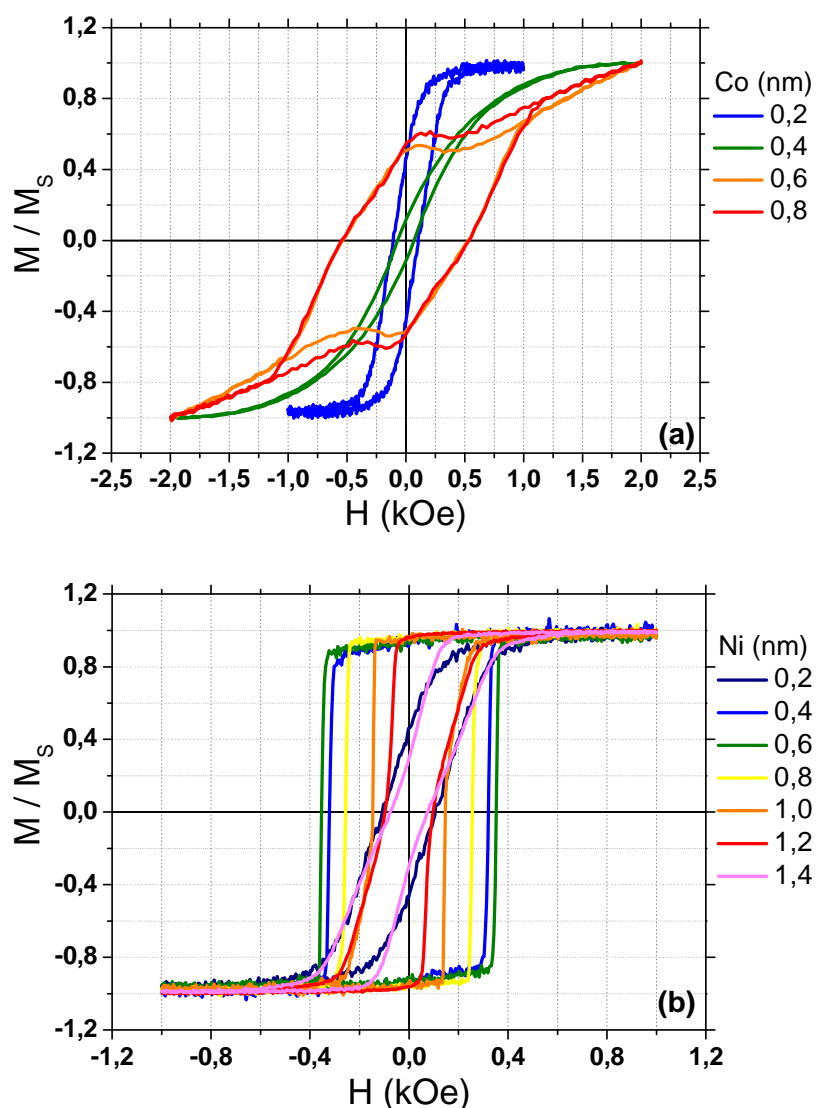
O primeiro parâmetro a ser estudado foi a espessura de cada camada formadora da bicamada Co/M. Mantendo o número de repetições das bicamadas fixo em 5, as

espessuras dos elementos formadores, Co e do metal M, foram variadas separadamente, mantendo sempre fixa a espessura de uma das duas camadas. Depois de ter escolhido as espessuras que forneciam amostras com melhor anisotropia perpendicular, o número de bicamadas depositadas foi variado, mantendo constantes as espessuras das camadas. As etapas de otimização de cada sistema de multicamadas são mostradas, separadamente, a seguir.

#### 4.1.1.1. O sistema Co/Ni

A primeira série de amostras deste sistema de multicamadas foi feita mantendo a espessura da camada de Ni constante em 0,2 nm, enquanto a espessura da camada de Co foi variada de 0,2 a 0,8 nm, com um incremento de 0,2 nm, sempre mantendo o número de repetições  $Z$  igual a 5:  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{Co } 0,2 \leq x \leq 0,8 \text{ nm} / \text{Ni } 0,2 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$ . A segunda série foi feita mantendo a espessura da camada de Co constante em 0,2 nm, e a espessura da camada de Ni é que foi variada, de 0,2 a 1,4 nm, também com um passo de 0,2 nm:  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{Co } 0,2 \text{ nm} / \text{Ni } 0,2 \leq y \leq 1,4 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$ . Os ciclos de histerese das amostras obtidas, normalizados em função da magnetização de saturação por unidade de volume,  $M_S$ , são mostrados nas Figura 24(a) e (b), para a primeira e a segunda série, respectivamente. Todos eles foram obtidos no magnetômetro AGFM com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano das amostras.

A partir destes ciclos de histerese é possível saber a posição do eixo de fácil magnetização da amostra, em relação à direção de aplicação do campo magnético, através da relação  $M_R/M_S = \cos \theta$ , onde  $M_R$  é a magnetização de remanência (valor da magnetização a campo magnético nulo),  $M_S$  é a magnetização de saturação e  $\theta$  é o ângulo formado entre o vetor magnetização e a direção de aplicação do campo, neste caso perpendicular à superfície do filme. Se a razão  $M_R/M_S$  é aproximadamente 1, isso indica que a campo nulo a amostra está praticamente saturada e que o eixo de fácil magnetização é paralelo à direção do campo aplicado. Ou seja, o ângulo formado entre a magnetização e o campo aplicado é zero. Assim, neste trabalho o principal parâmetro a ser analisado será a razão  $M_R/M_S$ , retirados a partir dos ciclos de histerese obtidos com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano das amostras. Quando a razão  $M_R/M_S$  for aproximadamente 1 para uma determinada amostra, significa que o seu eixo de fácil magnetização é perpendicular ao plano, e esta amostra possui a anisotropia magnética perpendicular desejada.



**Figura 24 – Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente, sob campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes contendo bicamadas de Co/Ni repetidas 5 vezes, (a) mantendo a espessura da camada de Ni fixa em 0,2 nm e variando a espessura da camada de Co, e (b) mantendo a espessura da camada de Co fixa em 0,2 nm e variando a espessura da camada de Ni.**

Como nos ciclos apresentados na Figura 24 o campo foi aplicado na direção perpendicular à superfície das amostras, através desta relação podemos saber se os seus eixos de fácil magnetização estão orientados ao longo da normal dos filmes, como o desejado. Sendo assim, concluímos que as amostras da primeira série, com 0,2 nm de Ni, não apresentaram magnetização perpendicular em campo nulo. Já as amostras da segunda série, com 0,2 nm de Co, apresentaram magnetização perpendicular em campo nulo para as espessuras de Ni entre 0,4 e 1,2 nm. Isso é mostrado na Figura 25(a) que

exibe a razão  $M_R/M_S$  em função da espessura da camada de Ni para a segunda série de amostras.

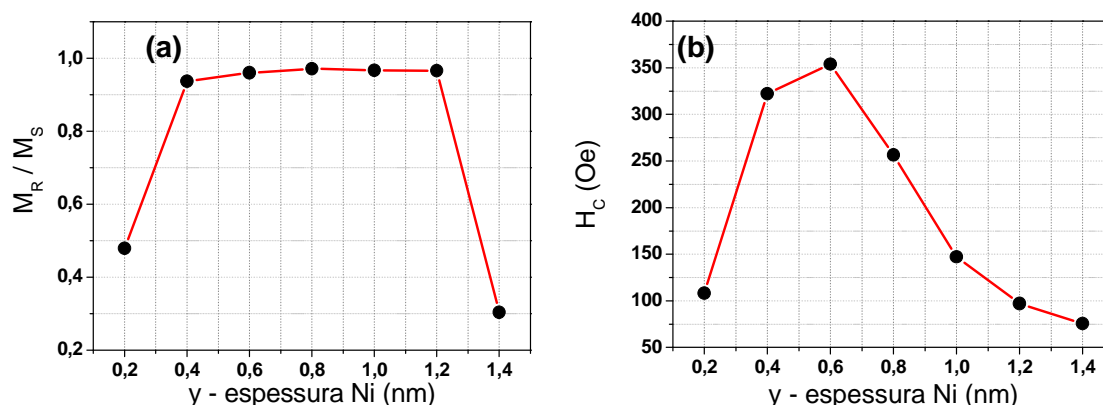


Figura 25 – (a) Razão  $M_R/M_S$  e (b) campo coercivo  $H_C$  em função da espessura da camada de Ni, obtidos a partir dos ciclos mostrados na Figura 24(b).

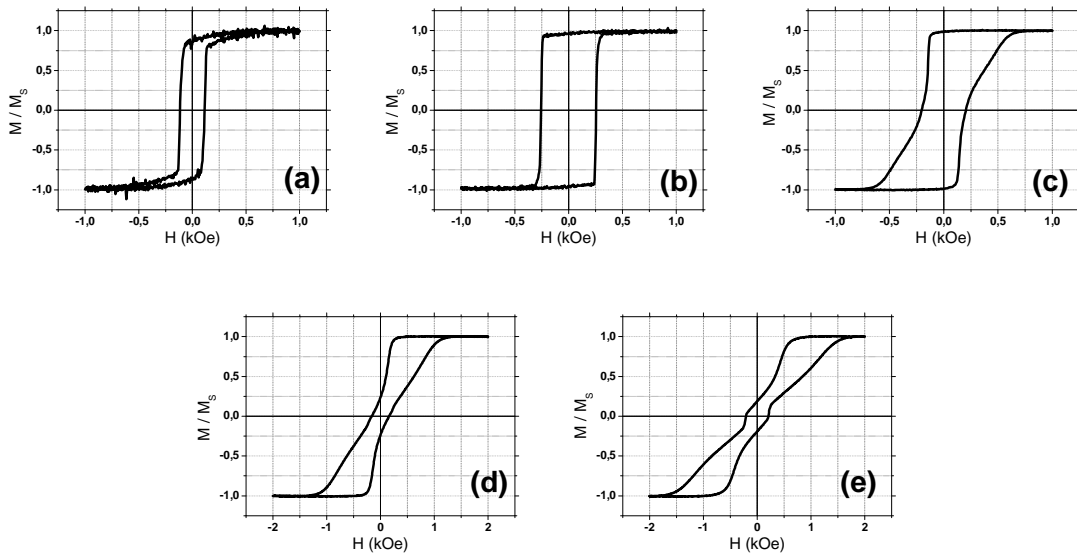
As amostras com 0,2 nm de espessura de Ni não apresentaram anisotropia magnética perpendicular. A princípio este resultado pode estar indicando a formação de uma monocamada de Ni incompleta, uma vez que 0,2 nm é um valor de espessura muito pequeno. Nesse caso é esperada a desorganização e perda da modulação química entre as camadas. Mas uma monocamada de Ni possui espessura maior do que 0,2 nm, fazendo com que a hipótese anterior precise ser verificada. Independentemente disso, continuamos com o fato de que esta amostra não possui anisotropia magnética perpendicular. Uma explicação plausível é feita a partir da análise da estrutura eletrônica na interface das camadas, que mostra que a constante de anisotropia de interface  $K_S$  pode não depender somente das primeiras camadas de átomos que estão na interface, mas também das camadas de átomos que estão acima (abaixo) da interface. Ou seja, não depende somente da anisotropia das ligações na interface, como diz o modelo de Néel, mas também da estrutura eletrônica na interface, que por sua vez depende das camadas atômicas posteriores à interface. No trabalho de Daalderop *et al.* [55], cálculos teóricos, seguidos de confirmação experimental, mostraram que, apesar de multicamadas (Co 0,2 nm / Ni 0,4 nm)x20 e (Co 0,4 nm / Ni 0,2 nm)x20 possuírem a mesma interface Co/Ni, elas não apresentam a mesma estrutura eletrônica na interface. De fato, verificaram a existência de diferentes posicionamentos dos níveis de Fermi na interface. Isso se refletiu na anisotropia magnética perpendicular: enquanto o primeiro sistema de multicamadas possui

magnetização perpendicular, o segundo não. Esta pode ser uma possível explicação para a não obtenção de magnetização perpendicular para todas as amostras com 0,2 nm de espessura da camada de Ni.

Como mais de uma amostra apresentou magnetização perpendicular, Figura 25(a), e o objetivo desta etapa era o de filtrar os resultados para obter apenas uma espessura otimizada, foi necessário analisar outro parâmetro magnético para se obter a amostra ideal. O parâmetro escolhido foi o campo coercivo,  $H_C$ , cujos valores são mostrados na Figura 25(b), para cada uma das espessuras de Ni utilizadas.

Pensando na reprodutibilidade das amostras, é recomendável a escolha de um valor de  $H_C$  intermediário (ao redor de 250 Oe). Mudando apenas alguns nanômetros a espessura da camada de Ni, o  $H_C$  pode atingir valores bem diferentes, resultando em sistemas magnéticos bem distintos. A escolha de um valor intermediário garante uma reprodutibilidade mais confiável em relação ao  $H_C$ . A incerteza nos valores de campo magnético nessas medidas (~20 Oe) foi omitida dos gráficos pelo fato de ser menor que os pontos utilizados. Cabe salientar que quanto menor o  $H_C$ , mais eficiente é o dispositivo Spin-LED, pois com um pequeno campo magnético externo aplicado é possível inverter a orientação da magnetização de saturação com relação à normal do filme. Assim, inverter a polarização da luz emitida pelo poço quântico torna-se mais fácil. Sendo assim, a espessura ideal escolhida foi a de 0,8 nm de Ni, cuja amostra possuía a seguinte estrutura:  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{Co } 0,2 \text{ nm} / \text{Ni } 0,8 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$ .

Otimizadas as espessuras das camadas de Co e de Ni, procurou-se otimizar o número de repetições das bicamadas,  $Z$ . Como a grande maioria dos artigos já citados utiliza 20, até 30 bicamadas depositadas, foram feitas amostras com 10, 15 e 20 bicamadas, e também com apenas uma bicamada: ou seja,  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / \text{Co } 0,2 \text{ nm} / \text{Ni } 0,8 \text{ nm} / \text{Au } 10 \text{ nm}$ . Os ciclos de histerese AGFM normalizados, de cada uma destas amostras, com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes, são mostrados na Figura 26.

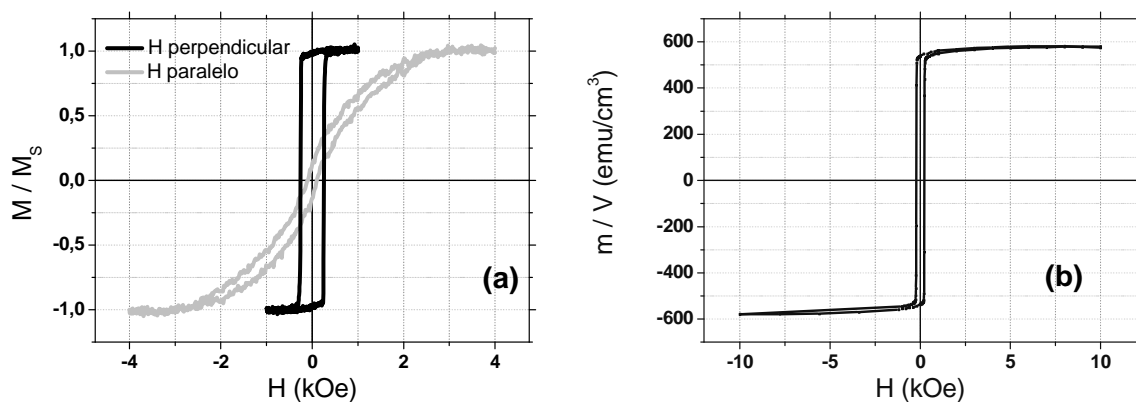


**Figura 26 – Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes, para as nanoestruturas constituídas por bicamadas (Co 0,2 nm / Ni 0,8 nm) $\times$ Z, sendo o número de repetições Z= 1 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 20 (e).**

Quanto maior o número de repetições  $Z$ , mais peculiares são as curvas, e menor é a razão  $M_R/M_S$ . Este formato peculiar das curvas sugere que, mesmo com  $Z=5$ , existe uma competição entre as componentes da magnetização situadas perpendicularmente e paralelamente ao plano dos filmes e que, à medida que  $Z$  aumenta, a contribuição da componente no plano se torna mais importante. Isso provavelmente se deve ao crescimento do tipo colunar da camada buffer de Pt, que vai influenciar diretamente no acoplamento magnético entre as camadas. Este tipo de crescimento faz com que rugosidades, mais precisamente ondulações, surjam na superfície da camada buffer, induzindo o mesmo padrão nas camadas depositadas sobre ela. São estas ondulações que fazem com que surjam componentes da magnetização paralelas ao plano, localizadas nas ondulações das interfaces. Vale ressaltar que este tipo de acoplamento ocorre somente em amostras com uma forte anisotropia magnética perpendicular, pois, sendo assim, a magnetização em toda a interface é sempre perpendicular a ela. Isso faz com que ela seja paralela em alguns pontos ao plano geral do filme. Quando apenas algumas bicamadas são depositadas, as componentes da magnetização paralelas ao plano são insignificantes em relação à magnetização perpendicular pelo fato de a amplitude das ondulações ser muito pequena, fazendo com que este efeito não seja observado. Mas quando várias bicamadas são depositadas, a rugosidade induzida pelo crescimento colunar é propagada na direção de crescimento, aumentando conforme  $Z$  aumenta. Assim, com o aumento do número de

repetições, o valor da componente do plano da magnetização aumenta. Isso provavelmente é devido ao aumento da amplitude das oscilações. O acoplamento magnético que surge deste efeito de propagação de rugosidades é do tipo *orange-peel coupling* [91], que faz com que surjam componentes da magnetização no plano das amostras. Isto faz com que a anisotropia de interface diminua, pois ela é fortemente dependente da morfologia da interface [92], dando chance a um aumento da anisotropia de volume [93] e, consequentemente, a um aumento da componente no plano da magnetização [94].

A partir dos ciclos de histerese apresentados anteriormente, é a amostra com 5 bicamadas depositadas ( $Z = 5$ ) que apresenta a maior componente da magnetização perpendicular ao plano. Este então, ficou sendo o valor otimizado de  $Z$ , resultando na amostra ideal para o sistema Co/Ni, com a estrutura  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{Co } 0,2 \text{ nm} / \text{Ni } 0,8 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$ . A Figura 27(a) mostra os ciclos de magnetização AGFM normalizados desta amostra, com o campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao plano do filme. Para confirmação, foi feito um ciclo de histerese no SQUID da mesma amostra, com o campo aplicado perpendicularmente ao filme, mostrado na Figura 27(b).

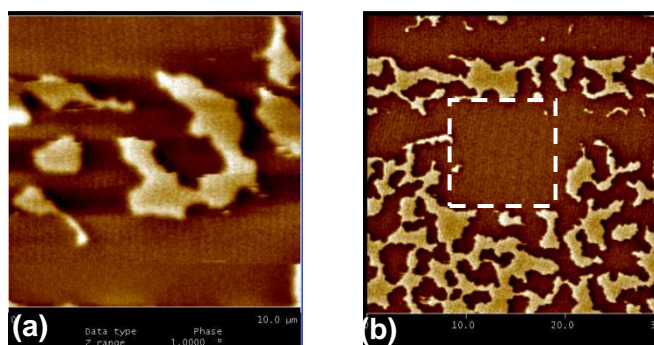


**Figura 27 – Ciclos de histerese obtidos à temperatura ambiente para a amostra  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{Co } 0,2 \text{ nm} / \text{Ni } 0,8 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$  utilizando (a) a técnica AGFM com campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente ao plano do filme, e (b) a técnica SQUID com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme.**

A partir destes ciclos de magnetização é confirmado que a amostra escolhida apresenta o eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano do filme. Os valores de magnetização de saturação e campo coercivo para esta amostra, obtidos através do SQUID, são de  $579 \text{ emu/cm}^3$  e  $215 \text{ Oe}$ , respectivamente.



Destas mesmas amostras foram feitas imagens MFM, em estado de desmagnetização. Para que a amostra ficasse desmagnetizada, um campo magnético oscilatório decrescente, na direção perpendicular ao filme, foi aplicado, começando por 5 kOe (-5 kOe) até chegar em zero. As imagens obtidas são mostradas na Figura 28(a) e (b), em regiões de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$  x 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 28 – Imagens MFM da amostra  $\text{SiO}_2$  // Pt 20 nm / (Co 0,2 nm / Ni 0,8 nm)x5 / Au 10 nm, em regiões de (a) 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  e (b) 30  $\mu\text{m}$  x 30  $\mu\text{m}$ . A região tracejada em branco em (b) representa a região em que a imagem (a) foi realizada.**

A primeira imagem feita é mostrada na Figura 28 (a). Claramente, observa-se que os domínios referentes à região mostrada na primeira imagem, foram “apagados” na segunda imagem, correspondendo à região tracejada na Figura 28 (b). Isto se deve ao fato de o campo magnético produzido pela ponta utilizada no MFM possuir um campo magnético maior do que o campo coercivo da amostra, fazendo assim com que os domínios magnéticos de magnetizações inversas (*up* e *down*) ficassem alinhados com o campo produzido pela ponta. Ou seja, a ponta magnetizou a região da amostra mapeada na primeira imagem. Apesar disso, podemos ver que a forma dos domínios magnéticos é a mesma encontrada no trabalho de Den Broeder *et al.* [95] para o mesmo sistema de multicamadas Co/Ni. Este formato de domínios magnéticos é descrito na literatura para sistemas com anisotropia magnética perpendicular [40, 44].

#### 4.1.1.2. O sistema Co/Pt

O segundo sistema de multicamadas utilizado foi o Co/Pt. Da mesma forma que com o sistema Co/Ni, nesta etapa foram otimizadas as espessuras das camadas de Co e de Pt,  $x$  e  $y$ , bem como o número de repetições das bicamadas  $Z$ .

Para cada camada que foi estudada, foi preparada uma série de amostras, todas com 5 bicamadas depositadas,  $Z=5$ . A primeira série consistiu em se variar a espessura da camada de Co ( $0,2 \text{ nm} \leq x \leq 1,4 \text{ nm}$ ), mantendo a espessura da camada de Pt fixa em  $0,2 \text{ nm}$ ; e a segunda série consistiu em se variar a espessura da camada de Pt ( $0,2 \text{ nm} \leq y \leq 0,8 \text{ nm}$ ) enquanto a camada de Co ficava fixa também em  $0,2 \text{ nm}$ . Os ciclos de magnetização AGFM destas amostras são mostrados na Figura 29(a) e (b), respectivamente para cada série. Para a obtenção de todos os ciclos mostrados, normalizados em relação à magnetização de saturação de cada amostra, o campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano das amostras.

Os ciclos apresentados na Figura 29(b) mostram que as amostras com  $0,2 \text{ nm}$  de Co não apresentaram anisotropia magnética perpendicular. Algumas das amostras da primeira série, todas com  $0,2 \text{ nm}$  de Pt, indicaram não possuir os seus eixos de fácil magnetização totalmente perpendiculares ao plano (e também não totalmente paralelos), como mostram os ciclos na Figura 29(a). Ou seja, o vetor magnetização destas amostras estava situado num estado intermediário entre perpendicular e paralelo ao plano dos filmes. Um exemplo é o ciclo de histerese da amostra com  $0,6 \text{ nm}$  de espessura da camada de Pt (em verde), que forneceu o melhor valor da razão  $M_R/M_S$  entre as amostras feitas, de  $0,86$ . Apesar de o seu ciclo não ser totalmente retangular, este foi o melhor resultado obtido, e a partir dele uma nova série de amostras foi preparada. Desta vez a espessura da camada de Co foi mantida constante em  $0,6 \text{ nm}$ , e a espessura da camada de Pt foi variada,  $0,2 \text{ nm} \leq y \leq 2,6 \text{ nm}$ . Os ciclos de magnetização AGFM normalizados em relação à magnetização de saturação destas amostras, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano, são mostrados na Figura 30.

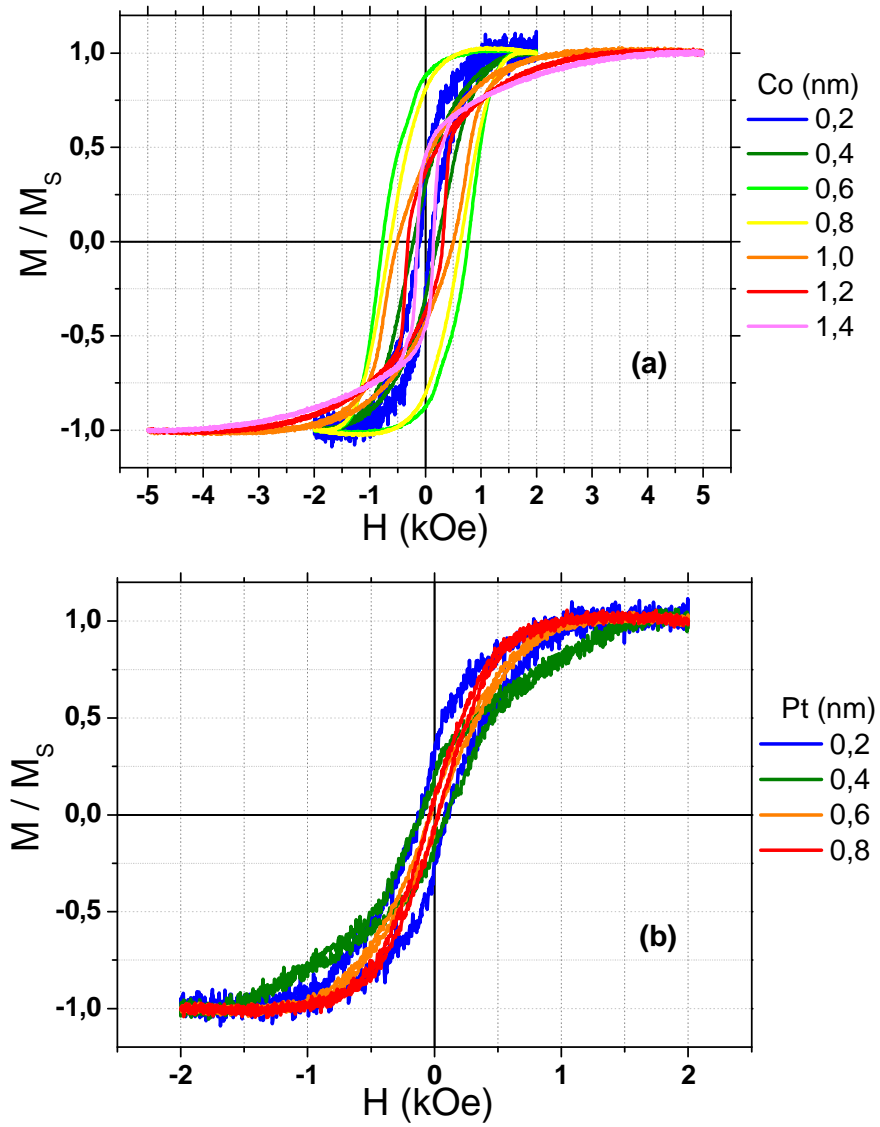


Figura 29 – Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente utilizando a técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes contendo bicamadas Co/Pt repetidas 5 vezes, (a) mantendo a espessura da camada de Co fixa em 0,2 nm e variando a espessura da camada de Pt, e (b) mantendo a espessura da camada de Pt fixa em 0,2 nm e variando a espessura da camada de Co.

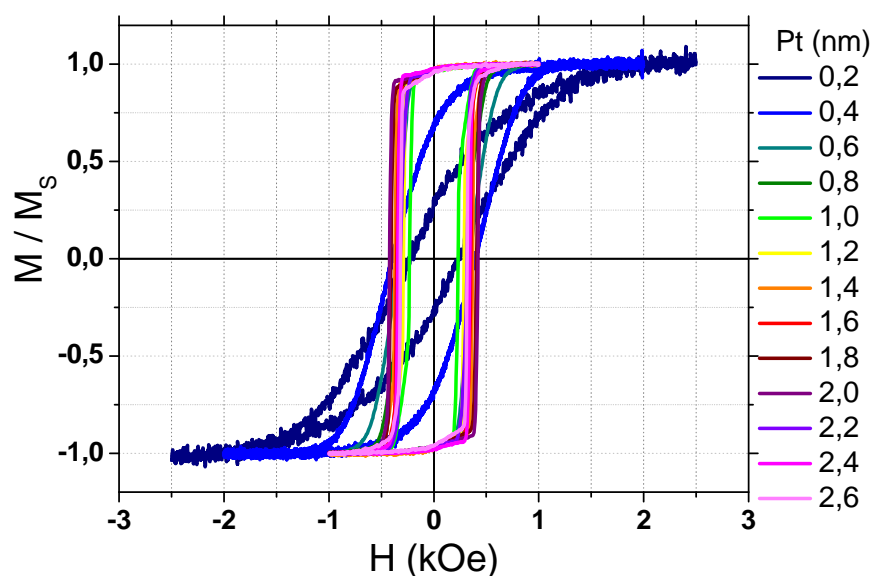


Figura 30 – Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente utilizando a técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano das bicamadas Co/Pt, com repetição de 5 vezes, para o caso em que a espessura da camada de Co foi mantida fixa em 0,6 nm e a espessura da camada de Pt foi variada.

A grande maioria das amostras feitas com esta espessura da camada de Co apresentou o eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano. Os melhores resultados de  $M_R/M_S$  foram encontrados a partir de 0,6 nm de Pt, de acordo com a Figura 31(a), que mostra a razão  $M_R/M_S$  de cada amostra em função da espessura da camada de Pt.

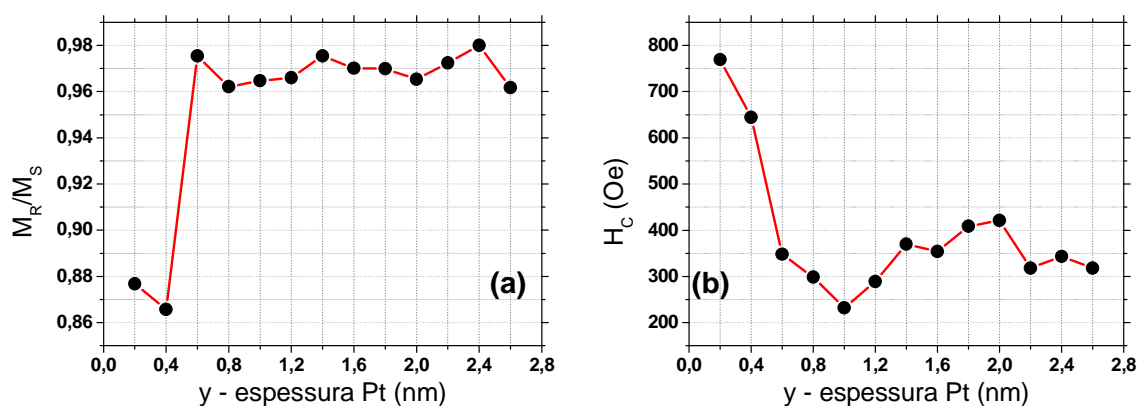


Figura 31 – (a) razão  $M_R/M_S$  e (b) campo coercivo  $H_C$  em função da espessura da camada de Pt, obtidos a partir dos ciclos de histerese mostrados na Figura 30.

Como muitas amostras apresentaram anisotropia magnética perpendicular, para se escolher apenas um valor de espessura da camada de Pt, assim como no sistema Co/Ni, os valores de  $H_C$  foram analisados como mais uma ferramenta na escolha da espessura ideal. O gráfico da Figura 31(b) mostra os valores do campo coercivo em função da espessura da camada de Pt, para cada uma das amostras. Para lidar com sistemas de multicamadas semelhantes foi escolhido um valor de  $H_C$  próximo ao valor escolhido no sistema Co/Ni, isto é, em torno de 250 Oe. A amostra que apresentou esse valor foi a com 1,0 nm de espessura da camada de Pt que possui  $M_R/M_S \sim 1$ . Assim, a amostra padrão nesta etapa apresenta a estrutura:  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{Co } 0,6 \text{ nm} / \text{Pt } 1,0 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$ .

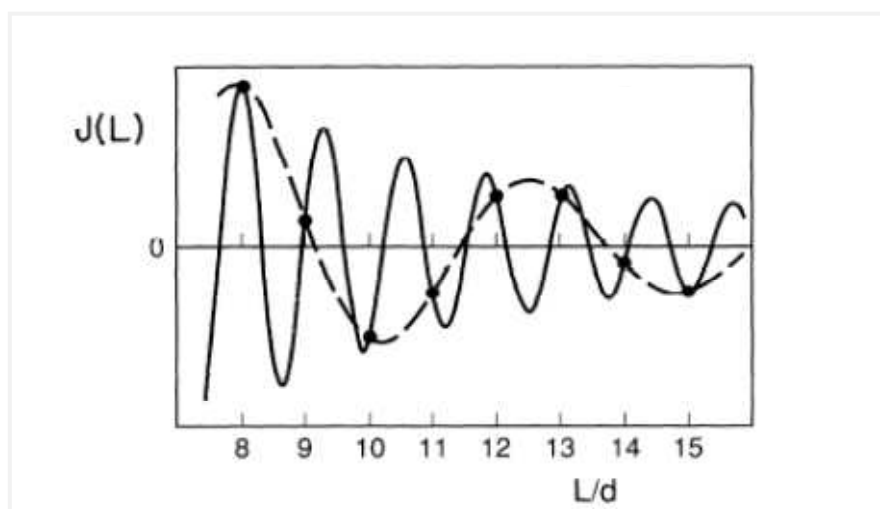
O comportamento oscilatório do  $H_C$  em função da espessura da camada de Pt, mostrado na Figura 31(b), pode ser diretamente relacionado ao acoplamento magnético entre as camadas de Co através das camadas de Pt (acoplamento indireto). É sabido que camadas de materiais ferromagnéticos, espaçadas por camadas de metais não-magnéticos se acoplam magneticamente. As primeiras evidências deste acoplamento indireto foram observadas em multicamadas Gd/Y [96] e tricamadas Fe/Cr/Fe [97, 98], a partir de medidas de espalhamento Brillouin e SPLEED (*Spin Polarized Low Energy Electron Diffraction*). Foi em 1990 que, em multicamadas Fe/Cr e Co/Cr, foi observado que o acoplamento entre as camadas ferromagnéticas não decrescia somente monotonicamente com o aumento da espessura das camadas de Cr. Ele exibia um comportamento oscilatório associado a este decréscimo, com uma sucessão de acoplamentos ferro e antiferromagnéticos entre as camadas ferromagnéticas [99]. Um estudo do acoplamento em multicamadas à base de Co, através de camadas de diferentes metais de transição comprovou o comportamento oscilatório do acoplamento entre as camadas de Co através de todos os metais de transição estudados. Este estudo foi feito a partir dos ciclos de histerese das amostras que, apesar de serem multicamadas à base de Co, todas elas possuíam magnetização no plano (curiosamente, neste trabalho Stuart Parkin mencionou o fato de não existir acoplamento magnético entre as camadas de Co espaçadas por metais como o Au, o Pd e a Pt). O comportamento oscilatório do campo de saturação em função da espessura das camadas dos diferentes metais de transição foi diretamente relacionado ao acoplamento entre as camadas de Co. No sistema de multicamadas Co/Cu, o acoplamento entre as camadas de Co em função da espessura das camadas de Cu foi estudado através de medidas de magnetoresistência [100]. Esse fenômeno foi descoberto devido ao caráter oscilatório deste tipo de acoplamento [4, 99]. Apesar de o caráter oscilatório do acoplamento ferro e antiferromagnético entre as camadas ferromagnéticas remeter imediatamente ao acoplamento indireto devido à interação RKKY (proposto por Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida), uma atitude de cautela foi inicialmente adotada para se afirmar a relação entre os

dois, pois o período de oscilação observado em todos os sistemas de multicamadas era muito maior (em torno de 12 a 15 Å) do que o período de oscilação esperado pela teoria RKKY (de 2 a 3 Å, a espessura média de uma monocamada).

A interação RKKY foi desenvolvida inicialmente por Ruderman e Kittel para explicar o acoplamento indireto de *exchange* entre dois spins nucleares e os elétrons de condução. Kasuya e Yoshida propuseram um acoplamento similar entre dois elétrons localizados (*d* ou *f*) e os elétrons livres de condução [101]. Assim, a interação RKKY descreve o acoplamento entre momentos magnéticos mediado por elétrons de condução, cuja característica principal é a alternância do acoplamento antiferromagnético para ferromagnético, sucessivamente, numa maneira oscilatória, em função da distância entre os momentos magnéticos. Para sistemas de multicamadas, o modelo RKKY foi primeiramente aplicado por Yafet [102], para explicar os resultados encontrados em multicamadas Gd/Y: considerando duas placas magnéticas paralelas, infinitamente finas, a uma distância  $L$  uma da outra, e colocadas em um gás de elétrons livres que preenche todo o espaço entre elas. A teoria RKKY prevê que o acoplamento  $J$  entre elas oscila de ferro para antiferromagnético sucessivamente, seguindo a relação

$$J(L) \sim \sin(2k_F L) / L^2 \quad \text{Equação 18}$$

onde  $k_F$  é o vetor de onda de Fermi do gás de elétrons entre as duas placas; com um período de oscilação  $\lambda$  igual a  $\pi/k_F$ . Para o sistema mais simples de tricamadas, como Fe/Cr/Fe, a camada de Cr é considerada como o gás de elétrons livres, e  $k_F$  vai assumir diferentes valores de acordo com a sua orientação cristalográfica. Normalmente nos modelos teóricos aplicados até então, o acoplamento  $J(L)$  era calculado a partir de uma distância  $L$  contínua, porém em multicamadas epitaxiais, a distância entre as camadas ferromagnéticas nada mais é que do que a espessura da camada não-magnética, que não pode variar de maneira contínua, e sim em etapas equivalentes à espessura  $d$  de uma monocamada do material. Foi a partir desta consideração que Coehoorn [103] sugeriu que o acoplamento magnético em multicamadas estava diretamente relacionado ao acoplamento RKKY, só que de uma forma mascarada, e o embasamento teórico geral foi formulado por Bruno *et al.* [104], válido para qualquer estrutura cristalina ou qualquer formato da superfície de Fermi. Como a variação da espessura da camada não-magnética não varia continuamente, as medidas do acoplamento fornecem somente alguns pontos da curva prevista pela teoria RKKY, como mostra a Figura 32, resultando num comportamento oscilatório com período maior do que o previsto.



**Figura 32 – Curva contínua: acoplamento  $J(L)$  de um metal monovalente arbitrário com estrutura cristalina cfc, calculado a partir do modelo RKKY contínuo, em função da razão distância/espessura de uma monocamada. Curva tracejada: valores do acoplamento  $J(L)$  interpolados entre valores inteiros de  $L/d$  [103].**

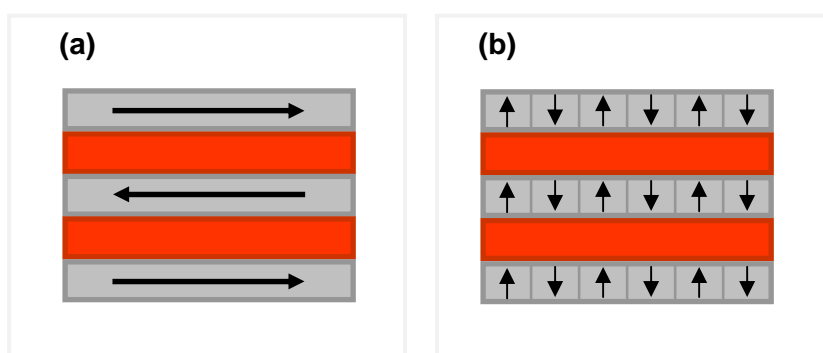
Em sistemas de tricamadas com fraca anisotropia magnética perpendicular, como Co/Au/Co [105], o comportamento oscilatório dos acoplamentos ferro e antiferromagnético é também observado. Já em sistemas com forte anisotropia magnética perpendicular, como o caso do nosso sistema Co/Pt, não existe alteração de acoplamento ferro para antiferromagnético, mas somente um acoplamento ferromagnético é observado, cuja intensidade apresenta um comportamento oscilatório em função da espessura das camadas de Pt [106-109]. O fato de não observarmos acoplamento antiferromagnético se deve provavelmente ao fato de os átomos de Pt localizados na interface com a camada de Co se tornarem polarizados magneticamente, como dito anteriormente. Isso favorece e fortalece o acoplamento ferromagnético por conta da forte anisotropia magnética perpendicular. Uma ilustração dos tipos de acoplamento magnético antiferromagnético e ferromagnético é mostrada na Figura 33. Neste tipo de sistema é observado um comportamento oscilatório do campo coercivo, e não do campo de saturação como dito até o momento. Isso porque para se ter alguma informação sobre a magnitude do acoplamento entre as camadas de Co, é necessário analisar o campo magnético em que esse acoplamento é destruído ou sobrepujado. Em sistemas com magnetização no plano, onde ocorre o acoplamento antiferromagnético, essa quebra ocorre no campo de saturação, que é o campo necessário para se alinhar todos os momentos magnéticos paralelamente, fazendo com que os que estavam alinhados antiferromagneticamente fiquem alinhados

ferromagneticamente. Já em sistemas com forte anisotropia magnética perpendicular, em que o acoplamento é ferromagnético, o campo de saturação não traz nenhuma informação adicional, por alinhar os momentos que sempre estiveram alinhados ferromagneticamente. É então o campo coercivo que vai ser o responsável por informar sobre o acoplamento:

- campos coercivos pequenos indicam que o sistema precisa de pouca energia pra sair do estado de magnetização nula e ter a grande maioria dos momentos magnéticos alinhados paralelamente;

- campos coercivos grandes indicam que o sistema precisa de mais energia pra ter os seus momentos magnéticos alinhados paralelamente, o que significa um acoplamento mais forte entre as camadas de Co.

Assim, a magnitude do campo coercivo é relacionada à magnitude do acoplamento (de uma forma qualitativa e não quantitativa) entre as camadas magnéticas.



**Figura 33 – Ilustração do acoplamento magnético entre camadas ferromagnéticas (cinza) através de camadas não-magnéticas (vermelho) nas configurações (a) antiferromagnética e (b) ferromagnética.**

Dessa forma, nossos resultados experimentais corroboram os encontrados na literatura: as camadas de Co estão acopladas ferromagneticamente entre si, e o comportamento oscilatório do campo coercivo em função da espessura das camadas de Pt sugere fortemente que o acoplamento é do tipo RKKY, com um período de oscilação em torno de 16 Å. Liu *et al.* [109] encontraram um período de oscilação de aproximadamente 12 Å em todas as séries de amostras Co/Pt, em que os números de repetição das bicamadas foram variados.

Para a confirmação dos resultados AGFM, foram feitos ciclos de magnetização SQUID destas mesmas amostras, sempre com o campo aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes, à temperatura ambiente. Os ciclos de histerese obtidos são mostrados na



Figura 34, normalizados em função do volume do material magnético da amostra, ou seja, em função do volume das camadas de Co igual em todas as amostras.

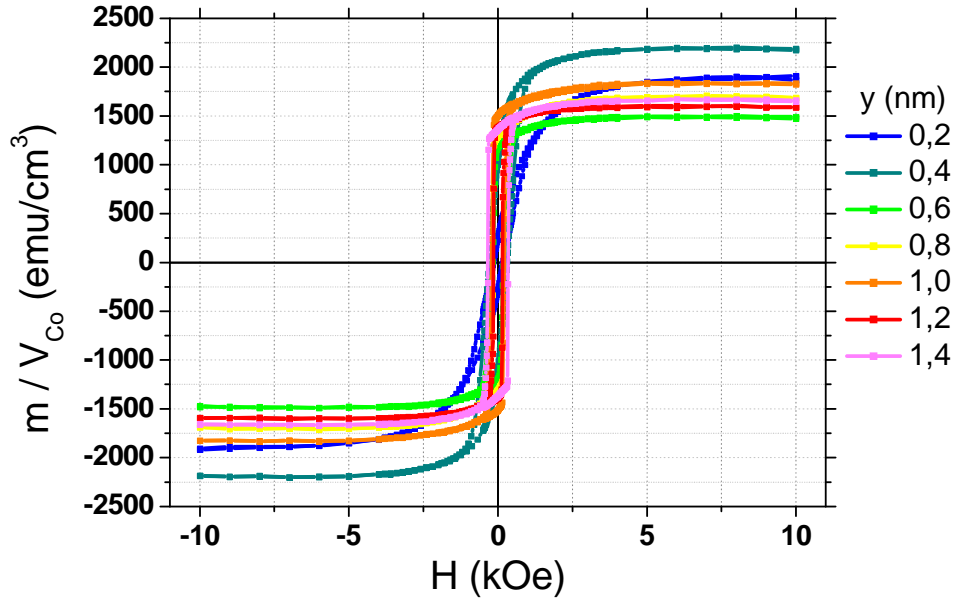


Figura 34 – Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente utilizando a técnica SQUID, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes, contendo bicamadas Co/Pt repetidas 5 vezes, em que a espessura da camada de Co foi mantida em 0,6 nm e a espessura da camada de Pt foi variada.

Podemos notar que estes resultados confirmam os obtidos através do AGFM, conforme esperado. Admitindo sempre que os átomos de Pt que estão na interface com o Co ficam magneticamente polarizados podemos, através destas curvas de magnetização SQUID, estimar a magnetização das camadas de Pt em cada uma das amostras.

Sabendo que os momentos magnéticos de toda a amostra,  $m_s$ , é a soma dos momentos magnéticos das camadas de Co,  $m_s^{Co}$ , e das camadas de Pt,  $m_s^{Pt}$ :

$$m_s = m_s^{Co} + m_s^{Pt} \quad \text{Equação 19}$$

dividindo pela área A da amostra, que obedece a igualdade:

$$A = \frac{V_T}{t_T} = \frac{V_{Co}}{t_{Co}} = \frac{V_{Pt}}{t_{Pt}} \quad \text{Equação 20}$$

onde  $V_T$  é o volume total da amostra,  $t_T$  a espessura total da amostra,  $V_{Co}$  e  $t_{Co}$  ( $t_{Co}=5x$ ) o volume e a espessura das camadas de Co, respectivamente, e  $V_{Pt}$  e  $t_{Pt}$  ( $t_{Pt}=5y$ ) o volume e a espessura das camadas de Pt, respectivamente, temos:

$$\frac{m_S}{A} = \frac{m_S^{Co}}{A} + \frac{m_S^{Pt}}{A} \quad \text{Equação 21}$$

substituindo  $A$  pelas relações da Equação 21

$$m_S \frac{t_{Co}}{V_{Co}} = m_S^{Co} \frac{t_{Co}}{V_{Co}} + m_S^{Pt} \frac{t_{Pt}}{V_{Pt}} \quad \text{Equação 22}$$

como  $m_S / V_{Co}$  é o valor obtido após a normalização das curvas de magnetização SQUID, chamada agora magnetização efetiva da amostra  $\langle M_S^{ef} \rangle$ , substituindo obtém-se

$$\langle M_S^{ef} \rangle_{t_{Co}} = \langle M_S^{Co} \rangle_{t_{Co}} + \langle M_S^{Pt} \rangle_{t_{Pt}} \quad \text{Equação 23}$$

onde  $\langle M_S^{Co} \rangle$  é a magnetização de saturação esperada para o Co bulk, (adotamos como estimativa o valor de 1437 emu/cm<sup>3</sup>, por não saber exatamente a estrutura cristalina das camadas de Co pois o valor tabelado de  $\langle M_S^{Co} \rangle$  do Co hcp é de 1424 emu/cm<sup>3</sup> e do Co fcc é de 1450 emu/cm<sup>3</sup> [110]), e  $\langle M_S^{Pt} \rangle$  é a magnetização de saturação atribuída às camadas de Pt. Assim, a partir da Equação 24 é possível calcular a magnetização de saturação em cada camada de Pt, por unidade de volume. Os valores obtidos são mostrados na Figura 35.

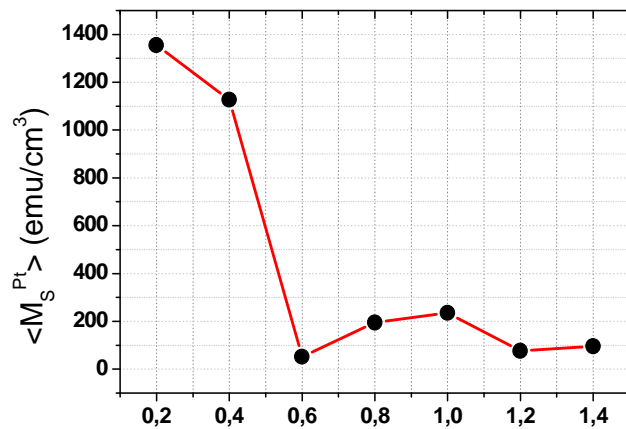
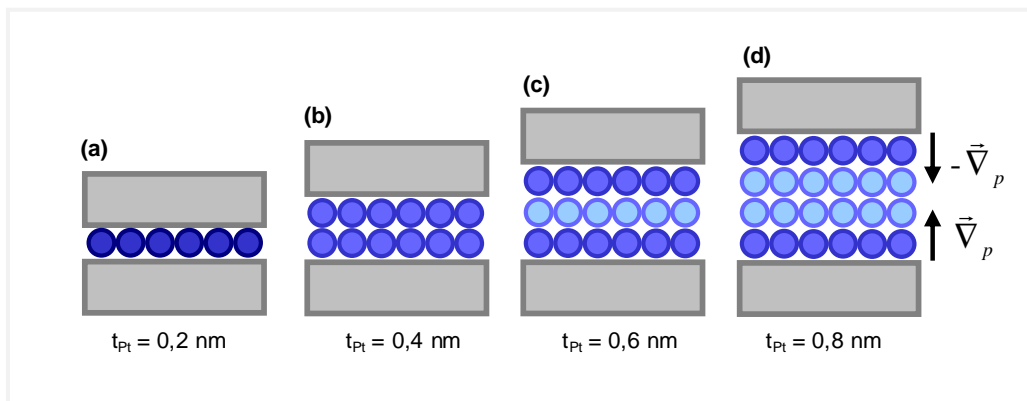


Figura 35 – Gráfico da magnetização de saturação da Pt, normalizada pelo seu volume, em função da sua espessura, obtido a partir dos ciclos de histerese mostrados na Figura 34.

Este gráfico mostra que, à medida que a espessura da camada de Pt aumenta, a magnetização de saturação por unidade de volume diminui. Isto é, à medida que mais átomos de Pt são adicionados às camadas, menor é o momento magnético por unidade de volume. Este resultado faz todo o sentido e corrobora o já existente na literatura: são os átomos de Pt que estão diretamente em contato com os átomos de Co que se tornam polarizados magneticamente. Assim, à medida que a espessura da camada de Pt aumenta são adicionados ao sistema átomos não-magnéticos (ou fracamente polarizados magneticamente), que fazem com que a magnetização de saturação quando normalizada por todo o volume da camada de Pt, diminua consideravelmente.

É interessante notar que o valor da magnetização de saturação por volume da camada de Pt com 0,2 nm de espessura ( $1355 \text{ emu/cm}^3$ ) é muito próximo do valor da magnetização de saturação do Co bulk. Isto é, considerando o depósito de monocamada por monocamada de Pt, a monocamada de Pt que está entre duas camadas de Co possui todos os seus átomos polarizados magneticamente ao extremo, pois seus átomos são polarizados pela camada de Co que está acima e pela camada que está abaixo da camada de Pt, como mostra o esquema na Figura 36 (a). É então por isso que a camada de Pt assume o valor máximo de polarização possível, neste caso assume o valor da magnetização de saturação do Co. O único valor encontrado para a magnetização de saturação por unidade de volume na literatura foi de  $88 \text{ emu/cm}^3$  para 1,0 nm de espessura da camada de Pt, obtido através de amostras com 20 bicamadas depositadas [62], que diverge do valor encontrado neste trabalho de  $235 \text{ emu/cm}^3$  para a mesma espessura da camada de Pt. Apesar da drástica queda da magnetização por unidade de volume com o aumento da espessura da camada de Pt, pode existir um gradiente de polarização dentro da camada de Pt, causada pelos próprios átomos de Pt que foram polarizados. Isto é, os átomos de Pt que foram magneticamente polarizados podem também polarizar os átomos de Pt que não estão em contato com a camada de Co. Um exemplo é mostrado nas ilustrações da Figura 36. Como dito anteriormente, em (a) os átomos de Pt estão com polarização máxima, pois todos estão em contato direto com as camadas de Co. Quando duas monocamadas são depositadas, Figura 36 (b), o momento magnético por átomo de Pt diminui, já que cada monocamada de Pt está em contato com a camada de Co e com a outra monocamada de Pt. A partir desta espessura, a magnetização de saturação por unidade de volume cai drasticamente, pois como mostra a Figura 35 (c). A monocamada de Pt intermediária (assinalada pelas bolinhas em azul mais claro) está em contato somente com as outras camadas de Pt, que a polarizam, mas em muito menor grau. O mesmo acontece na Figura 35 (d), quando 4 monocamadas de Pt são depositadas (equivale a aproximadamente 0,8 nm de espessura). Presumivelmente, os átomos das camadas

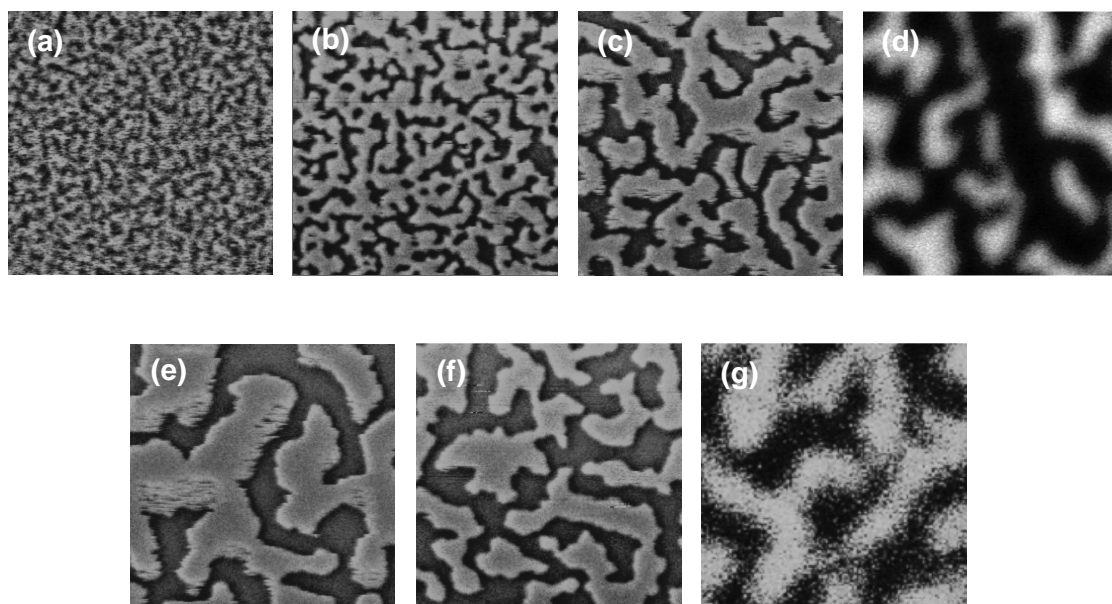
internas de Pt possuem uma fraca polarização magnética, contribuindo muito pouco para a magnetização de saturação final. Desta forma, se origina um gradiente de polarização magnética dentro das camadas de Pt, que diminui das interfaces com as camadas de Co em direção às monocamadas internas. Na literatura, alguns trabalhos sugerem momentos magnéticos (em magnétons de Bohr) para monocamadas de Pt como  $0,20 \mu_B$  e  $0,02 \mu_B$ , para a primeira (em contato direto com a camada de Co) e a segunda camada de Pt, respectivamente [111]. E valores de  $0,15 \mu_B$ ,  $0,06 \mu_B$  e  $0,03 \mu_B$  para a primeira, segunda e terceira camada de Pt, respectivamente [112]. Toda esta explanação vale se considerarmos que a camada depositada com 0,2 nm de Pt é homogênea. Como provavelmente não é isto o que acontece em nossas amostras, teríamos que amostra com a camada de 0,2 nm de espessura seria menos polarizada magneticamente do que a amostra com a camada de 0,4 nm, que por sua vez seria a amostra mais magneticamente polarizada. Isto explica o salto da magnetização de saturação da amostra com 0,4 nm de espessura das camadas de Pt observado nas curvas de magnetização SQUID da Figura 34.



**Figura 36 – Ilustração dos níveis de polarização magnética dos átomos de Pt (bolinhas em azul) em contato com as camadas de Co (cinza), para as espessuras das camadas de Pt de (a) 0,2 nm, (b) 0,4 nm, (c) 0,6 nm e (d) 0,8 nm, que geram um gradiente de polarização representado por  $\nabla_p$ . As bolinhas em azul escuro representam átomos de Pt com forte polarização magnética, enquanto as bolinhas em azul claro representam os átomos de Pt com fraca polarização magnética.**

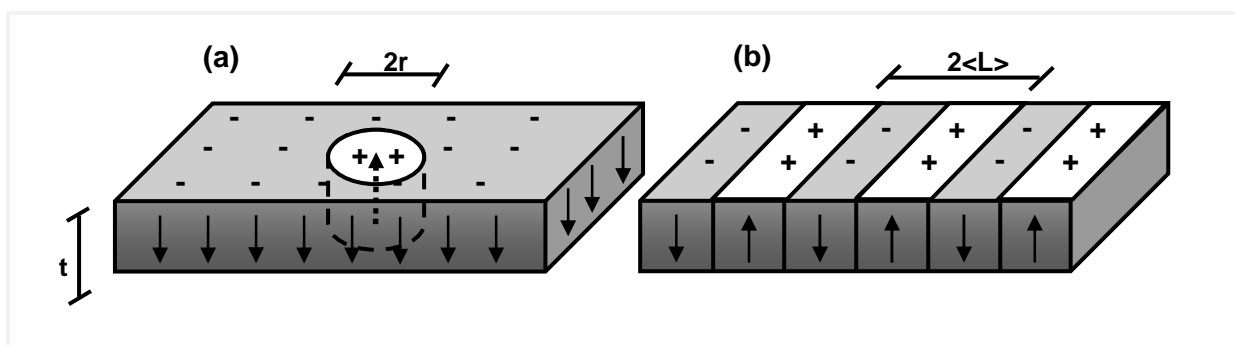
Para se ter mais informações sobre o comportamento magnético destas amostras com a espessura da camada de Co constante de 0,6 nm, foram feitas imagens MFM de algumas delas. O mesmo método de desmagnetização utilizado nas amostras do sistema Co/Ni foi adotado com as multicamadas Co/Pt. As imagens obtidas, em regiões de  $5 \mu m \times 5 \mu m$  e  $10 \mu m \times 10 \mu m$ , das amostras com 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 e 2,0 nm de espessura

das camadas de Pt, são mostradas nas Figura 37(a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g) respectivamente.



**Figura 37 – Imagens MFM, em regiões de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ , das amostras com estrutura  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20\ \text{nm} / (\text{Co } 0,6\ \text{nm} / \text{Pt } y\ \text{nm}) \times 5 / \text{Au } 10\ \text{nm}$ , com as espessuras da camada de Pt y iguais a (a) 0,4 nm, (b) 0,6 nm, (c) 0,8 nm, (d) 1,0 nm, (e) 1,2 nm, (f) 1,4 nm e (g) 2,0 nm.**

Estas imagens claramente mostram um padrão já conhecido de domínios magnéticos em amostras com magnetização perpendicular: uma mistura de duas estruturas, uma em forma de bolhas (cilindros) e uma em forma de faixas, mostradas na Figura 38 (a) e (b). Comumente, é chamada de estrutura de domínios em forma de labirinto. A existência destas duas estruturas é característica de amostras com forte anisotropia magnética perpendicular [40, 44], em que a espessura das paredes de domínio é muito pequena quando comparada ao tamanho dos domínios. A existência preferencial de uma destas estruturas depende da espessura do filme e também da energia de anisotropia do sistema, que vai ditar a energia das paredes de domínio. Se a espessura do filme,  $t$ , é muito grande, um padrão de domínios em forma de bolhas não é vantajoso do ponto de vista energético. As bolhas então se juntam, formando faixas. E é nesta transição, do padrão de bolhas para faixas que se encontram as nossas amostras.



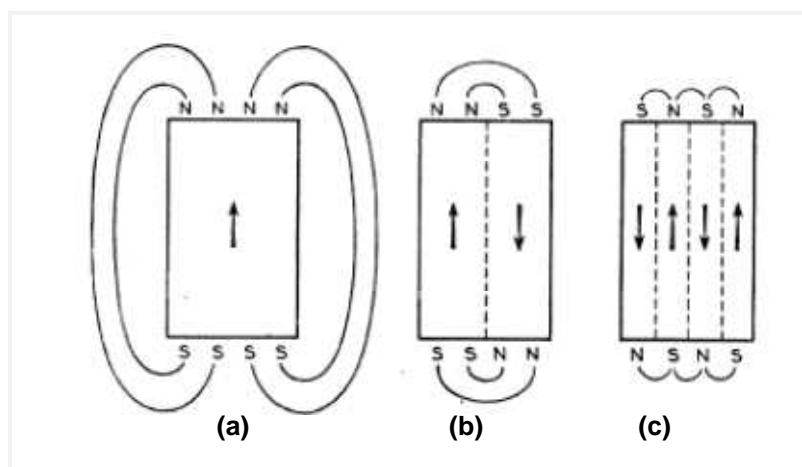
**Figura 38 – Ilustração dos domínios magnéticos em forma de (a) bolhas (cilindros) e (b) faixas, onde  $t$  é a espessura do filme magnético,  $2r$  é o diâmetro do domínio em forma de bolha e  $2\langle L \rangle$  é a soma dos tamanhos médios de dois domínios em forma de faixas com orientações opostas.**

Apesar de a Pt não ser um metal ferromagnético, a sua presença altera significativamente o tamanho dos domínios magnéticos. É possível observar que, à medida que a espessura das camadas de Pt aumenta, o tamanho médio dos domínios magnéticos tende a aumentar. Essa relação é facilmente observada na Tabela 1 mostrada a seguir. O cálculo do tamanho médio dos domínios foi feito através de perfis das imagens, da distância em função da intensidade, a partir do software gratuito *ImageJ*. Para cada imagem foram feitos 6 perfis (3 verticais e 3 horizontais), e em cada um deles a média dos domínios foi feita, resultando numa média parcial que, somada com a média de todos os perfis forneceu os valores médios mostrados na tabela abaixo.

y (nm)	$\langle L \rangle$ ( $\mu\text{m}$ )	Painel da Figura 37
0,4	0,20	(a)
0,6	0,33	(b)
0,8	0,40	(c)
1,0	0,74	(d)
1,2	0,96	(e)
1,4	0,58	(f)
2,0	1,06	(g)

**Tabela 1 – Valores médios dos tamanhos dos domínios magnéticos para cada uma das espessuras da camada de Pt, obtidos através das imagens MFM mostradas na Figura 37. A última coluna identifica a imagem correspondente na Figura 37.**

Para se analisar a interferência da variação da espessura da camada de Pt no tamanho médio dos domínios magnéticos, é necessário saber quais são os fatores que determinam este tamanho, ou seja, quais são os fatores que definem domínios magnéticos. Os domínios magnéticos são regiões de uma amostra ferromagnética cujos vetores magnetização estão orientados na mesma direção mas em sentidos contrários, de forma que eles se anulem, resultando em uma magnetização nula no estado de desmagnetização. Eles são consequência natural de uma amostra ferromagnética, pois a existência de uma estrutura de domínios possibilita a diminuição da energia do sistema. Por exemplo, considerando uma amostra formada por um único monodomínio magnético, Figura 39 (a), devido aos “pólos” magnéticos formados na superfície, nesta configuração a energia magnetostática será máxima. Já na Figura 39(b) a energia magnetostática será dividida em aproximadamente 1/2 pela criação dos dois domínios com magnetizações opostas. Se N domínios forem criados, a energia seria reduzida em aproximadamente 1/N, e assim por diante. Mas este processo de divisão da amostra em domínios magnéticos terá um limite, que vai ser estabelecido pelas paredes de domínio.



**Figura 39 – Amostras magnéticas com (a) um, (b) dois e (c) quatro domínios magnéticos [113].**

Paredes de domínio são os contornos dos domínios magnéticos que vão requerer uma certa quantidade de energia para serem formados. Desta forma, a divisão da amostra em domínios vai ter um fim quando a energia necessária para a formação das paredes não compensar a diminuição da energia magnetostática causada pela existência dos domínios. Sendo assim, a quantidade de domínios magnéticos numa amostra (como as amostras têm um tamanho finito, podemos dizer “o tamanho dos domínios magnéticos”) vai depender da

energia magnetostática (quanto maior a energia magnetostática, menores os domínios) e da energia das paredes de domínio, considerando a ausência de um campo magnético externo.

A energia magnetostática está relacionada à quantidade de momentos magnéticos distribuídos numa amostra, ou seja, está relacionada à magnetização de saturação  $M_s$  da amostra. Esta magnetização de saturação gera um campo magnético dentro da amostra, chamado de campo desmagnetizante, responsável pela energia magnetostática, como explicado na seção 2.1.1. A determinação da expressão da energia magnetostática para cada uma das estruturas de domínios - bolhas e faixas - por serem de cálculo mais complexo, escapa do objetivo desta discussão [44, 114]). Mas a energia das paredes de domínio vai depender essencialmente de duas energias: a energia de exchange e a energia de anisotropia magnética.

A principal idéia na descrição das paredes de domínio é a de que a transição da direção da magnetização (dos momentos magnéticos) de um domínio para outro (na parede) não ocorre de maneira abrupta, mas sim de uma forma gradual ao longo de várias camadas atômicas que compõem a parede. Assim, essa transição consome uma quantidade de energia, dada pela energia de exchange. Considerando a rotação de  $180^\circ$  entre um domínio e outro, a energia de exchange por unidade de área é

$$\sigma_{ex} = \frac{\pi^2 JS^2}{Na^2} \quad \text{Equação 24}$$

onde  $J$  é a integral de troca (*exchange*),  $S$  é o momento angular de spin (medido em unidade de  $\hbar/2\pi$ ),  $N$  é o número de camadas atômicas em que ocorre a rotação da magnetização (a espessura da parede) e  $a$  é o parâmetro de rede da amostra considerada. Considerando que a amostra possui anisotropia magnética, no estado de desmagnetização a orientação da magnetização em cada um dos domínios vai ser paralela ao eixo de fácil magnetização. Isso quer dizer que os spins nas paredes de domínio vão ser paralelos (ou vão ter componentes paralelas) ao eixo de difícil magnetização, o que vai acarretar num aumento da energia de anisotropia magnética do sistema, que por unidade de área é escrita como

$$\sigma_a \approx KNa \quad \text{Equação 25}$$



em que  $K$  é a constante de anisotropia. Desta forma, a energia da parede de domínio, por unidade de área vai ser dada pela soma entre as energias de exchange e de anisotropia, que sempre vão estar em competição: enquanto a energia de exchange aumenta com a diminuição da espessura da parede, a energia de anisotropia diminui. Aqui também não vamos entrar em detalhes sobre a forma exata da energia das paredes em cada uma das estruturas de domínios abordadas. Mas salientamos que a espessura da parede vai conter os termos de cada uma destas energias, resultando no caso de uma parede de Bloch de  $180^\circ$ , em que

$$N = \sqrt{\frac{\pi^2 JS^2}{Ka^3}} . \quad \text{Equação 26}$$

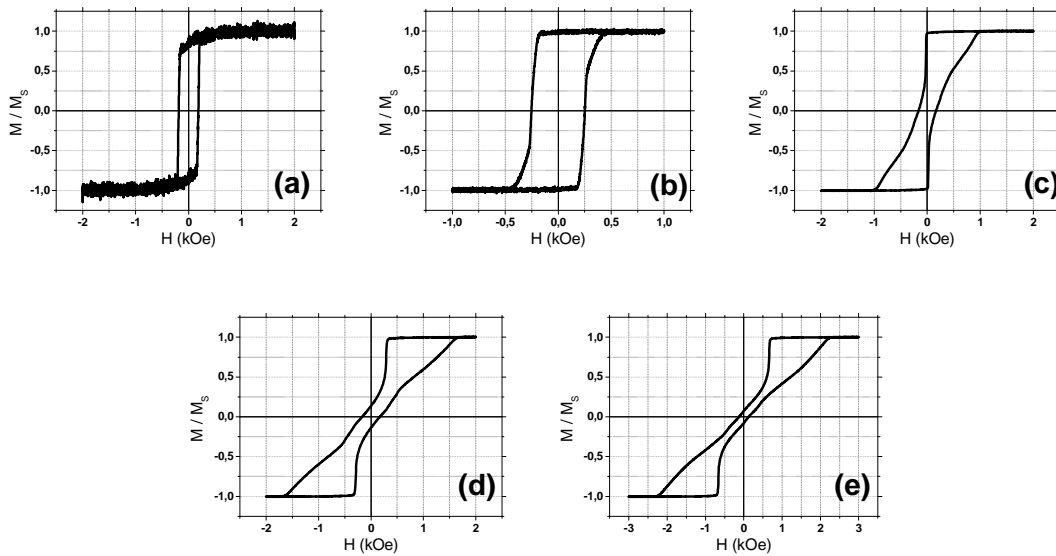
Nessa expressão se  $K$  é muito grande em comparação com  $J$ , a espessura da parede torna-se muito pequena. Isso é esperado nas amostras aqui discutidas: a anisotropia perpendicular é muito forte e a espessura das paredes de domínio pode ser considerada desprezível [115]. Portanto, o que vai ser importante para a energia total das paredes é a sua área total, não seu volume total.

Como dito anteriormente, o tamanho dos domínios vai ser dado pela competição entre a energia magnetostática e a energia das paredes de domínio. Alguns estudos foram feitos para se entender a variação do tamanho dos domínios em função da espessura total do filme, em que o número de bicamadas Co/Pt [108, 116] e Co/Pd [117] depositadas foi variado. Há discrepâncias entre estes dois trabalhos, podendo ser causada pela estrutura de domínios característica destas amostras conter uma mistura de duas estruturas. Nota-se que o aumento do número de bicamadas depositadas, aumenta a espessura total do filme sem mudar a magnetização de saturação por unidade de volume de uma amostra para outra, pois o parâmetro variado foi  $Z$ . Aqui, a espessura total das amostras também é aumentada, porém com uma mudança da magnetização de saturação por unidade de volume, pois variamos o parâmetro  $y$ , e não  $Z$ .

Além disso, o aumento da espessura das camadas de Pt faz com que a magnetização de saturação por unidade de volume diminua, pois a cada amostra mais material não-magnético é adicionado. Se a  $M_S$  diminui, a energia magnetostática de todo o sistema diminui. Se esta energia diminui com o aumento da espessura das camadas de Pt, o sistema como um todo não tem necessidade da existência de muitos domínios magnéticos. Como todas as amostras têm a mesma área superficial, os domínios magnéticos tendem a aumentar.

Considerando que a energia por unidade de área das paredes de domínio não muda com o aumento da espessura da Pt ( $J$  e  $K$  não mudam), e sabendo que a espessura das paredes é considerada desprezível, a energia das paredes só vai depender da área total, ou seja, da espessura das amostras. Assim, quanto maior a espessura das camadas de Pt, maior a espessura total das amostras e maior é a área das paredes de domínio. Consequentemente maior é a energia total das paredes. Para minimizar a energia total é necessário então diminuir a área das paredes e, como a espessura das amostras é um parâmetro fixo, a única solução que o sistema encontra é o de diminuir o número de paredes. Para isso ocorrer os domínios devem aumentar seu tamanho. Desta análise resulta, portanto, uma explicação para o aumento do tamanho dos domínios magnéticos nas amostras quando a espessura das camadas de Pt aumenta.

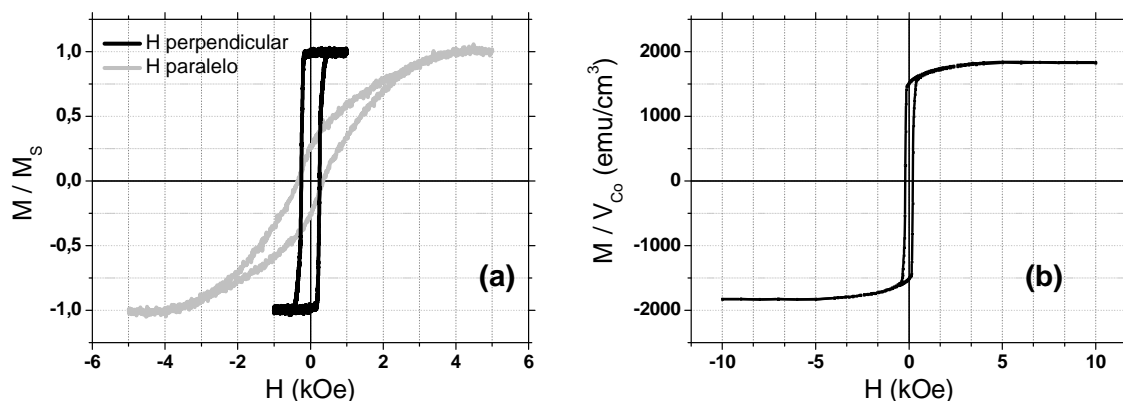
Como a amostra escolhida após as medidas de magnetização foi a com 1,0 nm de espessura das camadas de Pt,  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{Co } 0,6 \text{ nm} / \text{Pt } 1,0 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$ , o próximo passo foi o de se otimizar o número de repetições  $Z$  das bicamadas. Foram feitas amostras com  $Z = 1, 10, 15$  e  $20$ , cujos ciclos de magnetização AGFM, normalizados com relação à magnetização de saturação, são mostrados na Figura 40, juntamente com o já mostrado ciclo de histerese da amostra com  $Z = 5$ . Todos estes ciclos foram obtidos com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes.



**Figura 40 – Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente utilizando a técnica AGFM das estruturas  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{Co } 0,6 \text{ nm} / \text{Pt } 1,0 \text{ nm}) \times Z / \text{Au } 10 \text{ nm}$ , com os números de repetições  $Z = 1$  (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 20 (e).**

Estas curvas de histerese mostram o mesmo comportamento observado na etapa de otimização análoga das multicamadas Co/Ni. Como a camada buffer utilizada neste sistema de multicamadas é a mesma utilizada no sistema anterior, Pt 20 nm, o comportamento destas curvas de histerese deve ser explicado da mesma maneira. O efeito cumulativo da rugosidade criada pelo crescimento do tipo colunar da camada *buffer* de Pt se mostra o responsável pela existência de uma componente paralela ao plano da magnetização total do filme, possibilitando o surgimento do acoplamento do tipo *orange peel*.

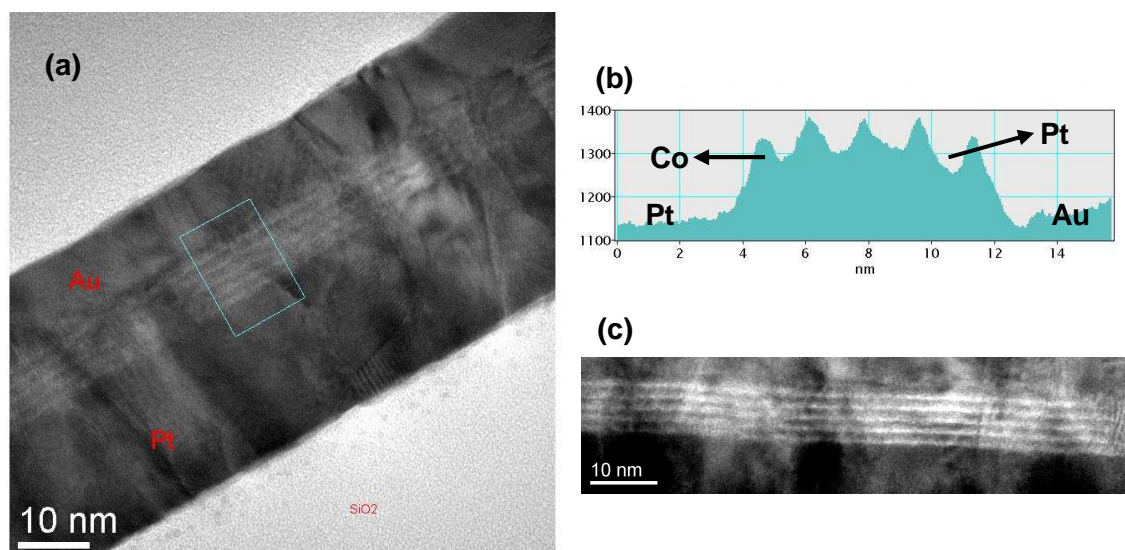
A partir das curvas mostradas acima, percebe-se que a amostra com maior anisotropia magnética perpendicular continuou sendo a com 5 bicamadas depositadas. Desta amostra foi feito um ciclo de magnetização AGFM com o campo aplicado paralelamente ao plano do filme, para se confirmar a orientação do eixo de fácil magnetização. Este ciclo, juntamente com o obtido com o campo aplicado perpendicularmente, é mostrado na Figura 41(a). Através destes dois ciclos observa-se claramente que o eixo de fácil magnetização desta amostra está orientado perpendicularmente a sua superfície.



**Figura 41 – Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente para a estrutura  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{Co } 0,6 \text{ nm} / \text{Pt } 1,0 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$ , (a) obtidos a partir da técnica AGFM com campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente ao plano do filme, e (b) obtido a partir da técnica SQUID com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme.**

A Figura 41(b) mostra o ciclo de magnetização SQUID desta mesma amostra, com o campo aplicado perpendicularmente ao plano do filme, mostrando uma excelente concordância entre as medidas AGFM e SQUID.

Para se analisar a estrutura das amostras, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) foram feitas, em corte transversal. Uma das imagens obtidas é mostrada na Figura 42(a).



**Figura 42 – (a) Imagem TEM da amostra  $\text{SiO}_2$  // Pt 20 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x5 / Au 10 nm em corte transversal e (b) perfil da intensidade dos elétrons que chegam ao detector, provenientes da região delimitada pelo retângulo pontilhado em (a), que revela a presença de cinco bicamadas depositadas, mostradas em destaque em (c). Os máximos de intensidade de elétrons equivalem à camada de Co, e os mínimos à camada de Pt.**

Nesta imagem é possível distinguir a camada buffer de Pt de 20 nm de espessura, a camada de recobrimento de 10 nm de espessura de Au, bem como as 5 bicamadas depositadas, mostradas em detalhe na Figura 42(c). É possível distinguir as camadas de Co das camadas de Pt através do contraste bem definido entre elas, devido somente ao fato de os átomos de Co possuírem menor densidade eletrônica do que os átomos de Pt, o que faz com que a camada de Co transmita mais facilmente elétrons do que a camada de Pt, aparecendo então como as camadas mais claras nas imagens acima. O perfil da intensidade obtido com os elétrons transmitidos que chegam ao detector é mostrado na Figura 42(b). Este perfil de intensidade corresponde aos elétrons provenientes da região selecionada da amostra, indicada pelo retângulo azul claro na Figura 42(a). Através deste perfil podemos distinguir claramente as 5 bicamadas depositadas, confirmando a formação de um sistema de multicamadas com uma modulação química predominante, não condizente com a formação de uma única camada formada por ligas metálicas CoPt.

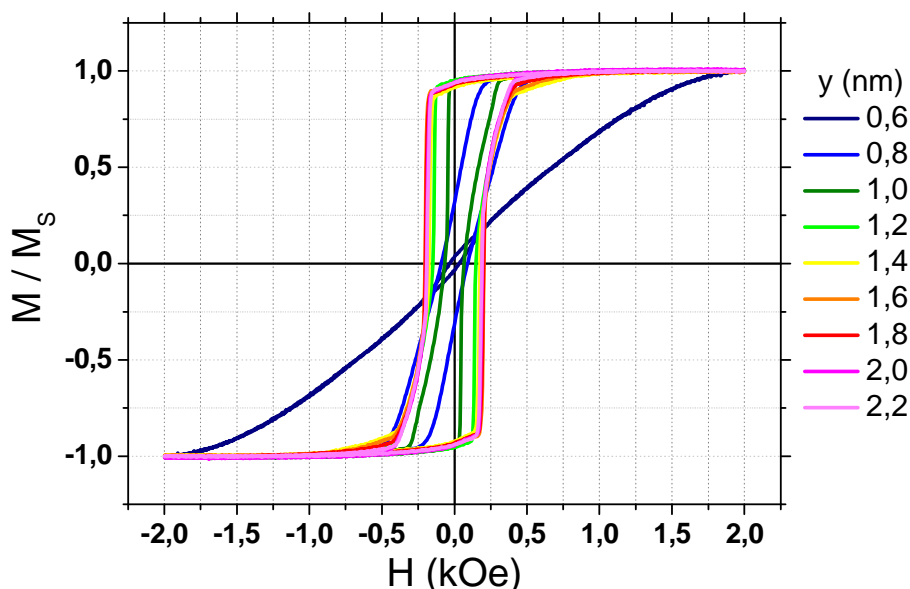
#### 4.1.1.3. O sistema CoFeB/Pt

Uma estratégia alternativa para a obtenção de eletrodos ferromagnéticos com anisotropia magnética perpendicular foi o uso de multicamadas CoFeB/Pt. Uma das vantagens em se utilizar esta liga é a de que seu depósito à temperatura ambiente é amorfo (sua temperatura de cristalização é de 350°C [118]), o que ameniza o problema da anisotropia magnética perpendicular depender fortemente da texturização do substrato, se tornando ideal para a deposição sobre os substratos de GaAs (001). Na época em que estas amostras foram feitas, pouco existia na literatura sobre multicamadas CoFeB/Pt. Assim, a grande motivação em se utilizar este sistema de multicamadas foi o fato da liga CoFeB ser amplamente utilizada em dispositivos spintrônicos, principalmente em junções túnel [118-120]. Além disso, trabalhos feitos com Spin-LED utilizam CoFeB como eletrodo injetor, a exemplo do realizado no nosso grupo [33]. Hoje em dia, no momento da redação desta tese, novos trabalhos sobre multicamadas CoFeB/Pd estão surgindo [121-123], ajudando à compreensão deste sistema, além de junções túnel com magnetização perpendicular [124, 125].

Como ponto de partida, as estruturas utilizadas foram as mesmas dos sistemas de multicamadas Co/Ni e Co/Pt, em que as camadas de Co foram substituídas por camadas de CoFeB, isto é,  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{CoFeB } x \text{ nm} / \text{Pt } y \text{ nm}) \times Z / \text{Au } 10 \text{ nm}$ . Apesar dos depósitos de CoFeB serem amorfos, e como dito anteriormente a texturização do substrato, a princípio, não ser de grande importância, optou-se pela continuidade da utilização da camada *buffer* para poder comparar os resultados com os obtidos nos sistemas anteriores. Neste sistema não houve um estudo sobre a variação da espessura das camadas de CoFeB. Fixou-se o valor de  $x = 0,6 \text{ nm}$  como a espessura destas camadas com base nos resultados obtidos com o sistema Co/Pt. Para a fabricação das amostras, utilizou-se duas ligas CoFeB com percentuais atômicos 40:40:20 e 72:8:20. As amostras feitas com a primeira liga apresentaram o eixo de fácil magnetização paralelo ao plano dos filmes. De acordo com o diagrama de fase das ligas CoFeB, para um mesmo percentual atômico de B, os grãos cristalinos da liga 40:40:20 não possuem uma anisotropia magnética preferencial, enquanto os da liga 72:8:20 possuem. Isto explica os melhores resultados obtidos com a segunda liga CoFeB. Apenas estes vão ser mostrados e analisados a seguir.

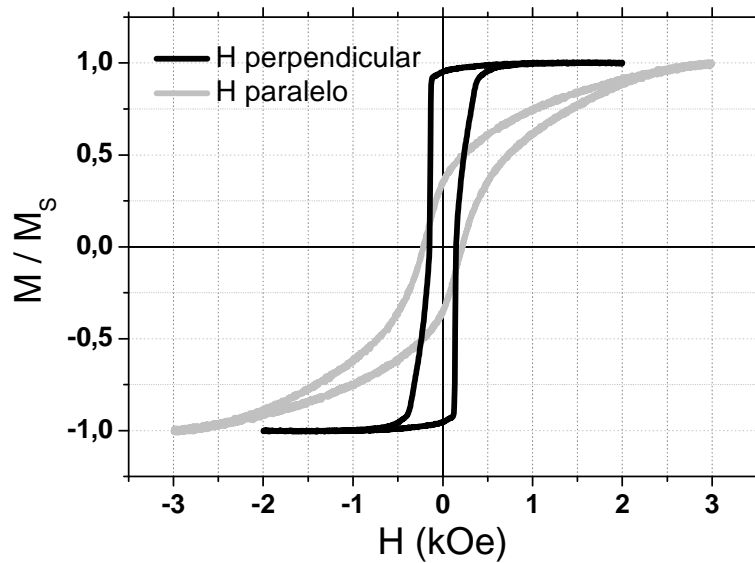
Mantendo a espessura da camada de CoFeB fixa em 0,6 nm, foi analisado o efeito da variação da espessura da camada de Pt. Os valores utilizados foram de 0,6 a 2,2 nm, com intervalos regulares de 0,2 nm. As bicamadas CoFeB/Pt foram, para esta etapa, depositadas 5 vezes. Os ciclos de magnetização AGFM, normalizados com relação à

magnetização de saturação de cada amostra e obtidos com o campo aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes, são mostrados na Figura 43.



**Figura 43 – Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente utilizando a técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano das multicamadas CoFeB/Pt, em que a espessura da camada de CoFeB foi mantida em 0,6 nm e a espessura  $y$  da camada de Pt foi variada.**

Estes ciclos de histerese mostram que as amostras com espessuras entre 1,0 e 2,2 nm das camadas de Pt apresentam anisotropia magnética perpendicular, como desejado. Mas, sempre pensando no fato de que as amostras finais, feitas sobre os diodos, devem ser as mais finas possíveis, a amostra com 1,0 nm de espessura deveria ser a escolhida. Porém ela possui o campo coercivo muito pequeno, em torno de 67 Oe, tornando mais difícil a reprodução deste tipo de amostra. Por isso a amostra escolhida nesta etapa foi a com  $y = 1,2$  nm de espessura das camadas de Pt, que possui um campo coercivo de 147 Oe. Todas as outras amostras feitas nesta série com estrutura  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } 20 \text{ nm} / (\text{CoFeB } 0,6 \text{ nm} / \text{Pt } 1,2 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$  apresentaram valores semelhantes de  $H_c$ . Para confirmação da anisotropia magnética perpendicular desta amostra, um ciclo de histerese AGFM com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme foi obtido. A Figura 44 mostra esse ciclo de histerese juntamente com o ciclo obtido com o campo aplicado perpendicularmente para melhor comparação.



**Figura 44 – Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente usando a técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente à superfície da amostra  $\text{SiO}_2$  // Pt 20 nm / (CoFeB 0,6 nm / Pt 1,2 nm)x5 / Au 10 nm.**

O ciclo de histerese obtido com o campo magnético aplicado paralelamente ao plano mostra que nesta direção está o eixo de difícil magnetização, confirmando o resultado de que esta amostra possui anisotropia magnética perpendicular. A partir do ciclo obtido com o campo aplicado perpendicularmente ao plano obtém-se valor de  $M_R/M_S = 0,95$  para esta amostra.

#### **4.1.2. Otimizações da espessura da camada buffer e do substrato utilizado**

Após o estudo sobre a variação das espessuras e do número de repetição das bicamadas, procurou-se diminuir a espessura da camada buffer de Pt. Isso é importante tendo em vista a possibilidade de perda de polarização de spin na injeção de corrente através da Pt no dispositivo final. Mais especificamente, uma camada buffer de Pt de 20 nm de espessura não é o desejado para se fazer a implementação das multicamadas com anisotropia magnética perpendicular sobre o substrato de AlGaAs (001), pois nesta espessura a Pt não deve manter a polarização em spin da corrente vinda dos eletrodos injetores em direção ao poço quântico imerso no substrato. É conhecido que a Pt além de não ser um metal ferromagnético apresenta forte interação spin-órbita. Também pensando na posterior implementação sobre o substrato de AlGaAs, as multicamadas foram depositadas sobre substratos com texturização (001) e sobre substratos amorfos, a fim de

simular as possíveis estruturas da camada de MgO a ser utilizada nos dispositivos Spin-LED. Os substratos amorfos utilizados foram o de SiO<sub>2</sub>, já empregado na etapa de otimização das espessuras, e os substratos com texturização (001) foram *wafers* comerciais de Si (001) monocristalino. Esta escolha veio do fato de os substratos de Si possuírem uma mais fácil e mais rápida preparação da sua superfície para o depósito das multicamadas. Como a prioridade é a otimização dos resultados para a futura implementação dos dispositivos Spin-LED, a sua utilização permitia uma otimização no tempo de fabricação das amostras. Todos os substratos de Si (001) utilizados foram submetidos à limpeza RCA, desenvolvida nos anos 60 por Werner Kern, no RCA *Laboratories*. Ela consiste em três etapas:

1ª etapa – remoção de resíduos orgânicos da superfície: 15 minutos na solução H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas concentrações 5:1:1, a 75°C;

2ª etapa – remoção de resíduos metálicos da superfície: 10 minutos na solução H<sub>2</sub>O:HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas concentrações 6:1:1, a 75°C;

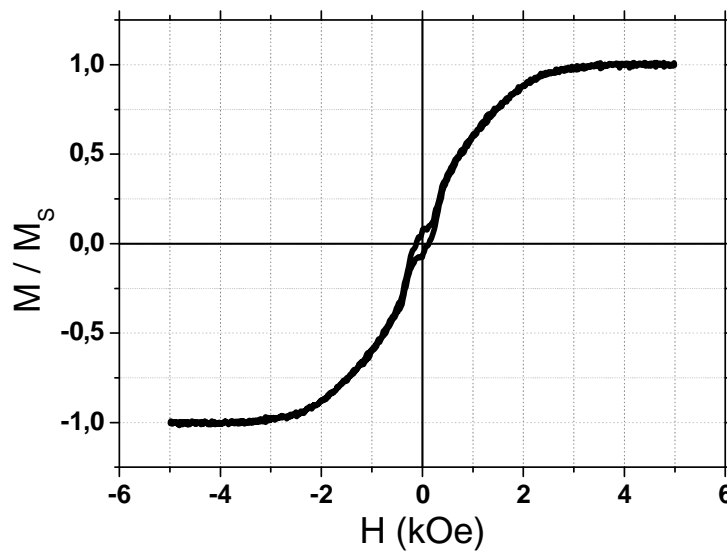
3ª etapa – remoção do óxido nativo da superfície: 2 minutos em HF (2% diluído).

Cada um dos sistemas de multicamadas foi estudado separadamente e os resultados são mostrados a seguir.

#### **4.1.2.1. O sistema Co/Ni**

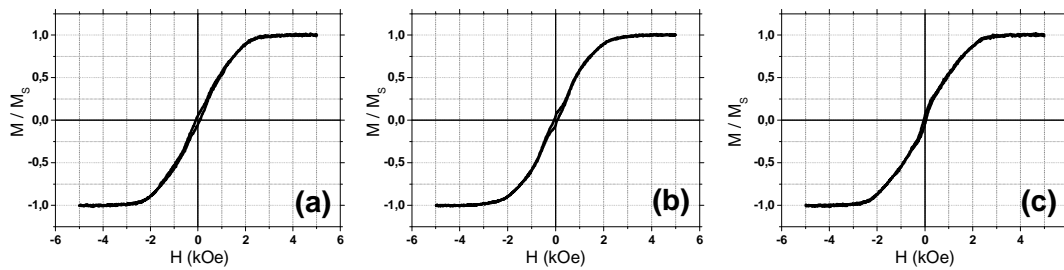
Como o objetivo principal deste trabalho é o de se fabricar um eletrodo ferromagnético com magnetização perpendicular diretamente depositado sobre uma barreira túnel de MgO, a primeira tentativa com o sistema Co/Ni foi a de depositar as multicamadas diretamente sobre o substrato de Si (001), sem a utilização de uma camada buffer. Assim, utilizando os parâmetros obtidos nas etapas anteriores, a amostra com estrutura Si (001) // (Co 0,2 nm / Ni 0,8 nm)x5 / Au 10 nm foi feita, cujo ciclo de magnetização AGFM, obtido com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme, é mostrado na Figura 45.





**Figura 45 – Ciclo de histerese medido a partir do AGFM com o campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície da amostra Si (001) // (Co 0,2 nm / Ni 0,8 nm)x5 / Au 10 nm.**

Este ciclo de histerese mostra que o eixo de fácil magnetização desta amostra não está na direção perpendicular ao plano do filme. Pensando que este resultado esteja diretamente relacionado à texturização do substrato, pois é sabido que quando depositadas sobre uma superfície com orientação cristalográfica (001), as multicamadas Co/Ni não apresentam o eixo de fácil magnetização perpendicular, mas sim paralelo ao plano, testou-se colocar uma fina camada de Ni (de espessura  $y_b$ ) entre o substrato e as multicamadas, como uma camada *buffer*: Si (001) // Ni  $y_b$  / (Co 0,2 nm / Ni 0,8 nm)x5 / Au 10 nm. A escolha de não se colocar Pt como camada *buffer*, e sim o Ni, vem do fato de como a Pt não ser um metal ferromagnético e a sua presença poder reduzir a polarização em spin da corrente elétrica. Como as multicamadas Co/Ni são somente compostas de metais ferromagnéticos, a opção foi a de não adicionar um metal não-ferromagnético ao sistema. As espessuras  $y_b$  utilizadas foram 0,4, 0,6 e 0,8 nm e os ciclos de magnetização AGFM de cada uma das amostras são mostrados na Figura 46(a), (b) e (c), respectivamente.



**Figura 46 – Ciclos de histerese obtidos a partir do AGFM, com o campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície das amostras Si (001) // Ni  $y_b$  nm / (Co 0,2 nm / Ni 0,8 nm)x5 / Au 10 nm para os valores de  $y_b$  de (a) 0,4 nm, (b) 0,6 nm e (c) 0,8 nm.**

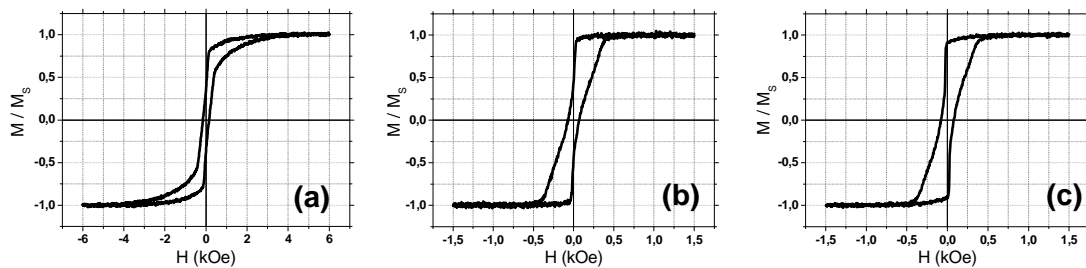
Nenhuma amostra apresentou o seu eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano. Assim sendo, infelizmente o sistema Co/Ni não se apresentou adequado para a fabricação dos dispositivos Spin-LED.

#### 4.1.2.2. O sistema Co/Pt

A partir dos resultados com as multicamadas Co/Ni, as primeiras amostras feitas com o sistema Co/Pt não foram diretamente sobre o substrato de Si (001), mas sim sobre o substrato de SiO<sub>2</sub> com a presença de uma fina camada *buffer* de Pt, de espessura  $y_b$ . Apesar de, como dito no sistema Co/Ni, o uso da Pt entre a barreira túnel e o eletrodo injetor não ser muito recomendado, optou-se investir neste tipo de amostras por dois motivos:

- como já há um metal não-ferromagnético nas multicamadas, o uso da Pt como camada *buffer* não adiciona um novo parâmetro ao sistema
- lembrando do resultado obtido anteriormente, que comprova que as monocamadas de Pt em contato com a camada de Co são magneticamente polarizadas, se a camada *buffer* de Pt tiver algumas monocamadas de espessura, ocorrerá a polarização magnética de toda a camada, e poderemos ter um “metal-ferromagnético” em contato direto com a barreira túnel de MgO.

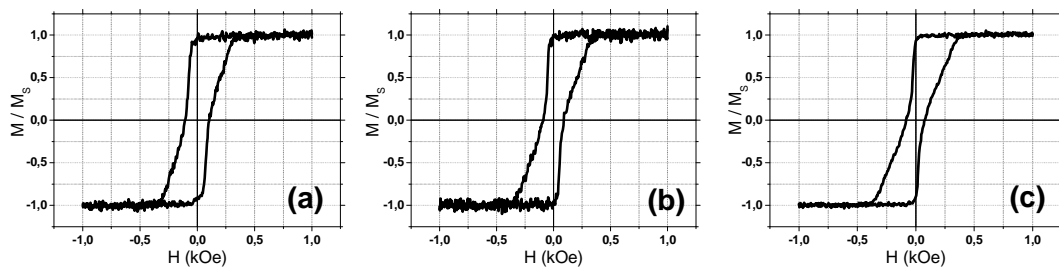
Com isso, as espessuras  $y_b$  utilizadas foram de 0,6, 0,8 e 1,0 nm. Os ciclos de magnetização AGFM de cada uma das amostras são mostrados na Figura 47, obtidos com o campo aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes.



**Figura 47 – Ciclos de histerese obtidos utilizando a técnica AGFM, com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes para as amostras  $\text{SiO}_2 // \text{Pt } y_b \text{ nm} / (\text{Co } 0,6 \text{ nm} / \text{Pt } 0,6 \text{ nm}) \times 5 / \text{Au } 10 \text{ nm}$ , para os valores de  $y_b$  de (a) 0,6 nm, (b) 0,8 nm e (c) 1,0 nm.**

Estes ciclos de histerese mostram que o eixo de fácil magnetização destas amostras tende a ficar cada vez mais perpendicular ao plano à medida que a espessura da camada buffer de Pt aumenta. Isto se deve provavelmente ao fato de que com espessura de 0,6 nm, a camada de Pt não seja completamente texturizada quando depositada sobre um substrato amorfo. Ela se torna cada vez mais texturizada à medida que a sua espessura aumenta. Por isso a amostra com 1,0 nm de espessura da camada *buffer* apresentou o melhor resultado, chegando a um valor de  $M_R/M_S$  igual a 0,91. Sendo assim, estes resultados mostram que podemos diminuir a espessura da camada buffer de Pt em até um 1,0 nm se utilizarmos um substrato amorfo como o  $\text{SiO}_2$ . Neste caso, se continua a ter um sistema com magnetização perpendicular a campo nulo.

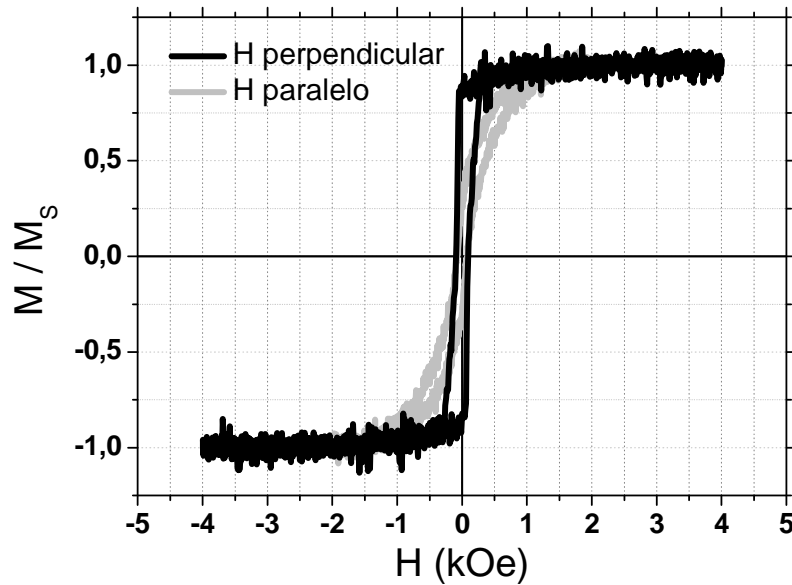
Em seguida, utilizando as mesmas espessuras da camada buffer de Pt ( $y_b = 0,6, 0,8$  e 1,0 nm), foram feitas amostras utilizando substrato cristalino de Si (001),  $\text{Si (001)} // \text{Pt } y_b \text{ nm} / (\text{Co } 0,6 \text{ nm} / \text{Pt } 1,0 \text{ nm}) \times 5 / \text{Pt } 5,0 \text{ nm}$ . Os ciclos de magnetização AGFM destas amostras são mostrados na Figura 48, obtidos com o campo aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes.



**Figura 48 – Ciclos de histerese obtidos a partir da técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes, para as amostras Si (001) // Pt  $y_b$  nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x5 / Au 10 nm, com valores de  $y_b$  de (a) 0,6 nm, (b) 0,8 nm e (c) 1,0 nm.**

Assim, utilizando substrato monocristalino, se obtém amostras com anisotropia magnética perpendicular com camadas *buffer* mais finas do que quando se utiliza substrato amorfo. Esse resultado é bastante razoável, pois existe uma organização cristalina num substrato cristalino ao contrário de um substrato amorfo. Os valores encontrados da razão  $M_R/M_S$  foram 0,95, 0,98 e 0,91, para as amostras com  $y_b = 0,6$ , 0,8 e 1,0 nm, respectivamente. Ou seja, todas as amostras feitas possuem magnetização perpendicular sem a aplicação de um campo magnético externo, ideal para a posterior deposição destas estruturas sobre os diodos de GaAs (001) utilizando uma fina camada *buffer* de Pt.

Mesmo sabendo que substratos com orientação (001) não são ideais para a obtenção de anisotropia magnética perpendicular em multicamadas à base de Co (como mostraram os resultados com o sistema Co/Ni), optou-se por fazer uma amostra sem camada *buffer*. Ou seja, uma amostra em que as multicamadas são depositadas diretamente sobre o substrato monocristalino de Si (001): Si (001) // (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x5 / Au 10 nm. Os ciclos de magnetização AGFM desta amostra, obtidos com o campo aplicado perpendicular e paralelamente ao plano do filme, são mostrados na Figura 49.

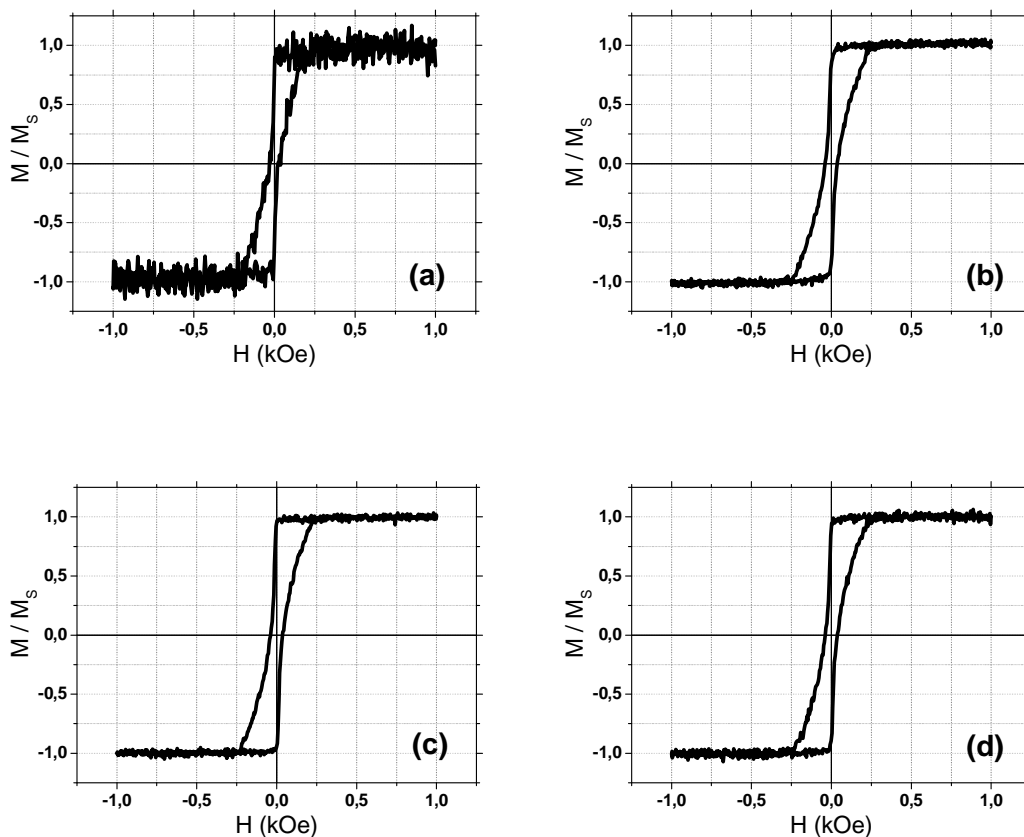


**Figura 49 – Ciclos de histerese obtidos utilizando a técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente à superfície da amostra Si (001) // (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x5 / Au 10 nm.**

Claramente, esta amostra possui o eixo de fácil magnetização perpendicular ao plano do filme. Um valor  $M_R/M_S$  de 0,87 é obtido a partir do ciclo em que o campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano. Apesar do baixo valor de  $H_C$ , em torno de 90 Oe, este resultado é muito importante, pois mostra que pode ser possível fabricar uma amostra em que as multicamadas são depositadas diretamente sobre uma barreira túnel de MgO com texturização (001), crescida sobre um substrato de AlGaAs (001), cuja fabricação já é dominada no laboratório. Ou seja, este resultado mostra a viabilidade da fabricação sobre uma superfície (001) de um eletrodo com anisotropia magnética perpendicular para injeção de corrente polarizada em spin.

#### **4.1.2.3. O sistema CoFeB/Pt**

Seguindo no mesmo caminho, explorou-se ainda o sistema de multicamadas CoFeB/Pt (utilizando sempre a liga com percentuais atômicos 72:8:20) usando como primeiro substrato o SiO<sub>2</sub> amorfo recoberto com uma fina camada buffer de Pt: SiO<sub>2</sub> // Pt  $y_b$  nm / (CoFeB 0,6 nm / Pt 1,2 nm)x5 / Pt 5,0 nm. As espessuras  $y_b$  utilizadas foram 0,6, 0,8, 1,0 e 1,2 nm. Os respectivos ciclos de magnetização AGFM obtidos para cada uma das amostras com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes são mostrados na Figura 50.

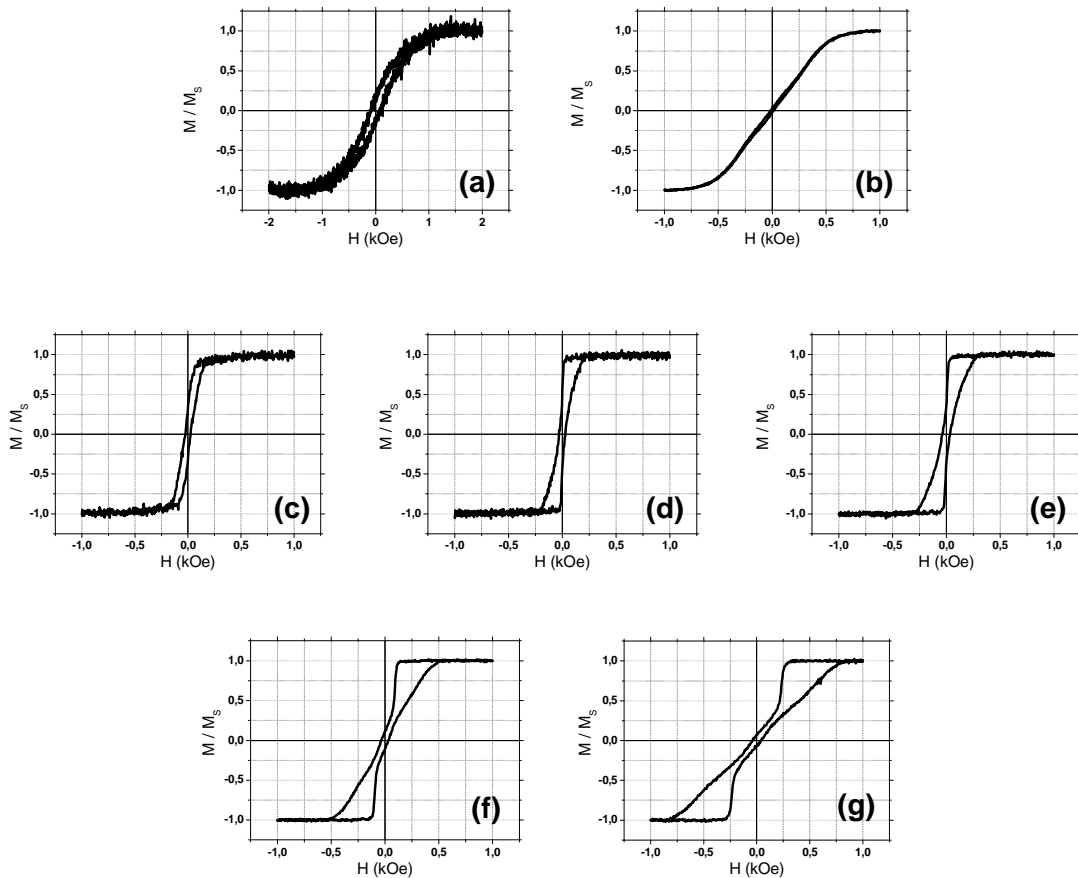


**Figura 50 – Ciclos de histerese medidos a partir da técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície das amostras Si (001) // Pt  $y_b$  nm / (CoFeB 0,6 nm / Pt 1,2 nm)x5 / Au 10 nm, para os valores de  $y_b$  de (a) 0,6 nm, (b) 0,8 nm e (c) 1,0 nm.**

Apesar dos campos coercivos destas amostras serem bem pequenos, em torno de 38 Oe, os valores de  $M_R/M_S$  foram satisfatórios, chegando a 0,94 para a amostra com  $y_b = 1,0$  nm, conforme Figura 50(c). Isso mostra que mesmo com camadas *buffer* de Pt muito finas, como 0,6 nm (cerca de três monocamadas atômicas de Pt), já se obtém multicamadas CoFeB/Pt com magnetização perpendicular quando depositadas sobre um substrato amorfo.

Com base nos bons resultados obtidos com o sistema Co/Pt, foram feitas amostras com as multicamadas CoFeB/Pt depositadas diretamente sobre o substrato monocristalino de Si (001). Cronologicamente, a primeira amostra feita foi com 5 bicamadas CoFeB/Pt depositadas, Si (001) // (CoFeB 0,6 nm / Pt 1,2nm)x5 / Au 10 nm. Após a forma do seu ciclo de magnetização AGFM, mostrado na Figura 51(d), ter sido relacionada à forma do ciclo da amostra com 10 bicamadas Co/Pt, mostrado na Figura 40(c), que revelou o surgimento de uma componente da magnetização paralela ao plano, foram feitas amostras com 1, 3, 4, 6,

8 e 10 bicamadas depositadas. Os ciclos de magnetização AGFM de todas estas amostras são mostrados na Figura 51. O campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes.



**Figura 51 – Ciclos de histerese medidos a partir da técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície das amostras Si (001) // (CoFeB 0,6 nm / Pt 1,2 nm) $\times$ Z / Au 10 nm, para os valores de Z de (a) 1, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6, (f) 8 e (g) 10.**

Os ciclos de histerese das amostras em que foram depositadas 8 e 10 bicamadas, mostrados na Figura 51 (f) e (g), se assemelham muito aos ciclos das multicamadas Co/Pt quando as bicamadas foram depositadas 15 e 20 vezes. Como nenhuma camada *buffer* foi utilizada, a rugosidade responsável por um provável acoplamento do tipo *orange peel* deve ter sido gerada pelas próprias multicamadas. Outra opção é que as ilhas do óxido nativo de Si podem não ter sido retiradas adequadamente pela limpeza RCA. Um estudo mais detalhado destes resultados pode ser feito a partir de imagens TEM, a fim de responder estas questões. É também possível observar que quando 4 ou menos bicamadas são depositadas, o sistema não possui anisotropia magnética perpendicular. Desta forma, o

melhor resultado obtido nesta etapa foi com a amostra em que 5 bicamadas foram depositadas, apresentando um valor de  $M_R/M_S$  de 0,47.



# Capítulo 5

## Resultados Experimentais e Discussão

### - Dispositivos Spin-LED -

Este capítulo é concentrado na fabricação das barreiras túnel de óxido de magnésio, MgO, primeiramente sobre substratos de GaAs, e posteriormente sobre substratos-diodo de AlGaAs. Após o domínio de crescimento desta camada, os eletrodos injetores com anisotropia magnética perpendicular foram depositados sobre ela para a realização das medidas de eletroluminescência, levando em conta todas as etapas de otimização feitas no capítulo anterior.

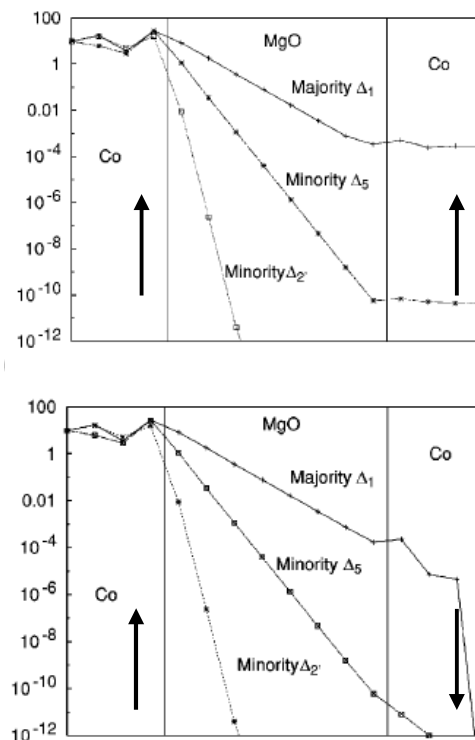
#### 5.1. Fabricação da barreira túnel de MgO

Como visto no capítulo de introdução, a injeção eficiente de corrente polarizada em spin em semicondutores mantém-se um dos desafios da spintrônica. Comumente a fonte de uma corrente polarizada em spin é um metal ferromagnético e, por isso, o ímpeto natural é o de se colocar este metal em contato direto com o semicondutor (contato Schottky) e assim analisar a polarização da corrente injetada, normalmente através de outro contato ferromagnético. No entanto, devido à diferença entre as condutâncias entre os dois materiais (*conductance mismatch*), mesmo antes de entrar no semicondutor, a corrente perde a sua polarização em spin devido à acumulação de spin que ocorre na interface entre os materiais empregados [21]. Uma das idéias era então de se introduzir, na interface, uma resistência dependente em spin. Isto é, introduzir uma interface que possuisse valores diferentes de resistência para cada um dos canais de spin (*up* ou *down*). Rashba [25] e Fert *et al.* [26] propuseram que esta interface com resistência dependente do spin poderia ser uma barreira túnel, ou seja, um isolante.

Vários óxidos foram usados como barreiras túnel como, por exemplo, o óxido de alumínio amorfo AlO<sub>x</sub>, utilizado não somente em injeção de corrente polarizada em spin em semicondutores [32, 125, 126], mas também em junções túnel formadas por estruturas do

tipo sanduíche metal ferromagnético / barreira túnel / metal ferromagnético. Foi através destas estruturas que o estudo do efeito de tunelamento dependente do spin avançou. Com o AlOx, efeitos de TMR (*tunneling magnetoresistance*) de 70% foram alcançados à temperatura ambiente [127]. Já com o MgO observou-se efeitos de TMR de até 220% à temperatura ambiente, no caso de estruturas feitas por pulverização catódica em que a camada de MgO é policristalina com texturização (001) [128]. Efeitos TMR de 400% foram observados em estruturas Co (001) / MgO (001) / Co (001) crescidas por MBE (*molecular beam epitaxy*), onde Co ccc metaestável é formado e a camada de MgO é monocristalina [129]. Devido aos altos valores de TMR obtidos com a utilização do MgO, este efeito ficou conhecido como efeito TMR gigante, cuja origem está no chamado tunelamento coerente que ocorre através do MgO [31].

Nos metais ferromagnéticos  $3d$ , bem como nas suas ligas, os estados com simetria  $\Delta_1$  (resultantes da hibridização dos orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$ ) são os que possuem uma grande polarização em spin ao nível de Fermi, enquanto que os estados com simetria  $\Delta_2$  (orbitais  $d$ ) possuem uma pequena polarização em spin ao nível de Fermi. Com a utilização de uma barreira túnel de MgO com texturização (001) são os elétrons nos estados  $\Delta_1$  que preferencialmente sofrem tunelamento. A razão disto é que através do MgO são estes estados que possuem maior probabilidade de tunelar [130] próximo ao nível de Fermi estabelecido na interface, dando origem ao chamado tunelamento coerente. Como os estados  $\Delta_1$  possuem uma grande polarização em spin, a corrente elétrica que é tunelada através da camada de MgO é altamente polarizada em spin. Na Figura 52 podemos ver que a diferença entre as densidade de estados de tunelamento  $\Delta_1$  e  $\Delta_5$  é muito maior da configuração paralela do que na configuração antiparalela [131]. Isto explica os altos valores de TMR que foram encontrados através do uso do MgO. Parkin *et al.* foi o primeiro a mostrar que a injeção de corrente polarizada em spin em semicondutores é possível, através do uso do MgO como barreira túnel, utilizando a estrutura GaAs // MgO / CoFe / Ta [68], e após isso, vários trabalhos surgiram, mostrando sempre a grande eficiência do MgO [132, 133]. É necessário ressaltar que a propriedade de tunelamento coerente ainda não foi comprovada em estruturas do tipo semicondutor / barreira túnel / metal, mas diz-se que é este o efeito presente a partir dos bons resultados encontrados.

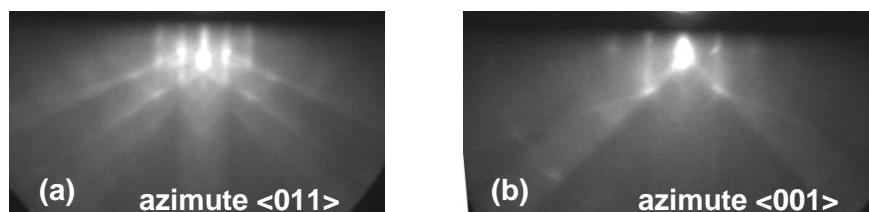


**Figura 52 – Densidade de estados de tunelamento através de uma camada de MgO entre duas camadas de Co. As setas indicam a orientação das magnetizações das camadas de Co [131].**

Neste trabalho, o MgO é utilizado como barreira túnel entre o semicondutor (diodo) e o eletrodo injetor com anisotropia magnética perpendicular. Mas antes de construir os dispositivos em si, era necessário ter domínio na fabricação da camada de MgO por pulverização catódica. O grupo de pesquisa no qual trabalhei na UMR 137 já tem pleno domínio sobre o crescimento da camada de MgO, mas como era eu quem fazia todas as amostras do meu trabalho, era necessário que eu soubesse como fazer a camada de MgO sobre um substrato de GaAs, antes de partir para a fabricação dos Spin-LEDs. Assim, uma nova etapa de fabricação da barreira túnel teve início, e para isto, utilizou-se como base as estruturas já feitas anteriormente no grupo que eram: AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm (ou 3,0 nm, dependendo da sua cristalinidade) / CoFeB 3,0 nm / Ta 5,0 nm [33]. Duas temperaturas de crescimento foram utilizadas: 25°C (temperatura ambiente) e 300°C. Cada uma destas temperaturas de deposição são responsáveis por diferentes cristalinidades das camadas de MgO como veremos a seguir, e por isso a diferença entre as espessuras de MgO descritas acima: a camada cristalina de MgO possui espessura de 2,6 nm, enquanto a amorfa possui espessura de 3,0 nm, mesmo utilizando o mesmo tempo de depósito para as duas. Os crescimentos das camadas de MgO foram feitos no modo RF sob a mesma pressão parcial

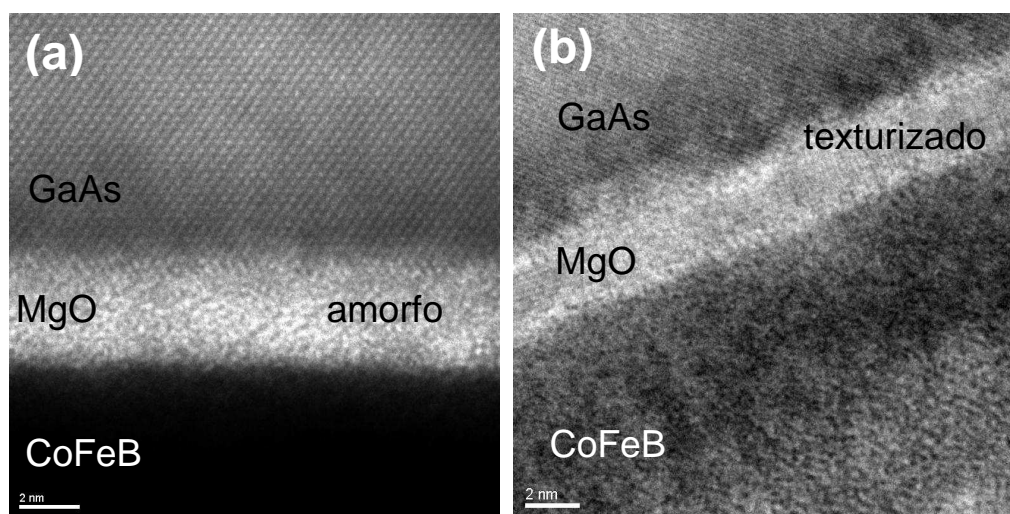
de Ar  $4,0 \times 10^{-2}$  mbar. Tão logo que a camada de MgO era crescida, a pressão era mudada para  $2,5 \times 10^{-3}$  mbar e os filmes de CoFeB e Ta eram crescidos no modo DC.

Os substratos de GaAs (001) utilizados foram fornecidos pelo *Laboratoire de Photonique et Nanostructures*, LPN, em Marcoussis, França, onde foram crescidos por MBE. Todos eles foram submetidos ao processo de dessorção e, assim que o padrão de imagens de uma superfície cristalina é obtido, com a primeira reconstrução possível, o aquecimento do processo de dessorção é desligado e o substrato é transferido para a câmara de deposição. As Figura 53(a) e (b) mostram as imagens de padrão RHEED obtidas de uma superfície de GaAs recuperada, i.e., após a completa remoção da camada de As amorfo, exibindo a reconstrução  $2 \times 4$  (rica em Ga) [134], segundo os azimutes  $\langle 011 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$ , respectivamente, assim como as linhas de Kikuchi características.



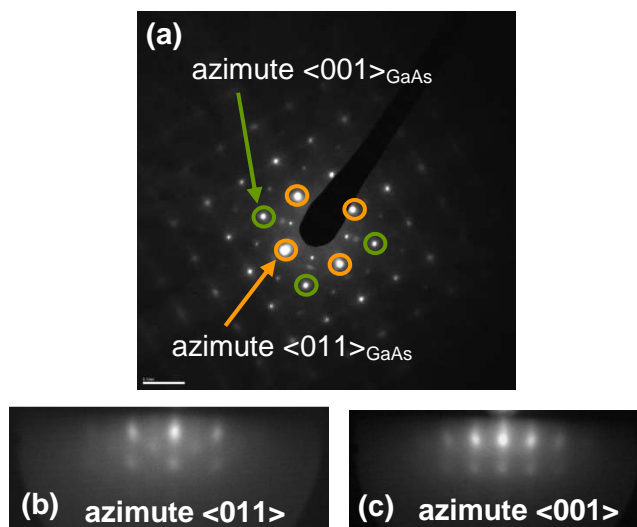
**Figura 53 – Imagens RHEED da superfície do GaAs (001) recuperada após a dessorção da camada de As amorfo, com o feixe de elétrons paralelo às direções cristalográficas (a)  $\langle 011 \rangle$  e (b)  $\langle 001 \rangle$  do substrato de GaAs (001).**

Logo após a recuperação da superfície cristalina do GaAs, o substrato é transferido *in situ* para a câmara de deposição, onde a camada de MgO é depositada. Como dito anteriormente, duas formas de depósito foram usadas, mudando apenas a temperatura entre elas,  $25^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ . Na primeira, o substrato é esfriado naturalmente dentro da câmara de deposição até a temperatura ambiente, para depois a camada de MgO ser crescida, assim como as camadas de CoFeB e Ta. Na segunda forma, o porta-substrato da câmara de deposição é previamente aquecido até  $300^\circ\text{C}$  e, assim que o substrato de MgO é transferido da câmara de dessorção para a de depósito, a camada de MgO é crescida nesta temperatura, assim como o restante da estrutura. Em cada uma destas formas de depósito, a cristalinidade da camada de MgO é diferente. Imagens de TEM dos perfis da seção transversal de duas amostras, feitas a partir das duas formas de depósito à temperatura ambiente e a  $300^\circ\text{C}$  descritas acima, são mostradas na Figura 54(a) e (b), respectivamente.



**Figura 54 – Imagens de TEM em seção transversal de duas amostras com estrutura GaAs (001) // MgO 2,6 nm / CoFeB 3,0 nm / Ta 5,0 nm, crescidas (a) à temperatura ambiente e a (b) 300°C.**

Através destas imagens é possível observar que a camada de MgO é amorfa quando o depósito é feito à temperatura ambiente, e é policristalina com texturização (001), quando feito a 300°C. Para se determinar a texturização da segunda amostra, uma análise da sua difração de elétrons (realizada em conjunto com as imagens de TEM) foi feita. Através dela foi possível calcular as distâncias interplanares do depósito de MgO. Essa imagem é mostrada na Figura 55 (a). Na direção  $\langle 011 \rangle$  do substrato de GaAs, o valor encontrado para a distância entre os planos da camada de MgO foi de 0,149 nm. Na direção  $\langle 001 \rangle$  do GaAs, o valor encontrado foi de 0,210 nm. Estes valores são praticamente iguais aos valores das distâncias entre os planos (022) e (002) do MgO *bulk*. Uma medida de difração de elétrons é uma medida local, isto é, é feita a partir da região da amostra sondada pelo feixe de elétrons, significando que outras regiões da mesma amostra podem fornecer padrões de difração diferentes. Ou seja, podem possuir cristalinidades diferentes. Portanto, os resultados obtidos indicam que localmente a rede cristalográfica do MgO depositado (cúbica do tipo NaCl) mantém uma orientação bem definida com a rede do GaAs; tal que a direção cristalográfica  $\langle 011 \rangle$  da camada de MgO é paralela à direção cristalográfica  $\langle 011 \rangle$  do GaAs, assim como as direções  $\langle 001 \rangle$  da camada de MgO e do substrato de GaAs.



**Figura 55 – (a) Difração de elétrons da amostra crescida a 300°C, e imagens RHEED do depósito de MgO da mesma amostra, feitas ao longo dos azimutes (b) <011> (pontos assinalados em laranja em (a)) e (c) <001> (pontos assinalados em verde em (a)) do substrato de GaAs.**

Imagens RHEED da camada de MgO obtidas após o depósito foram também realizadas. As Figura 55 (b) e (c) mostram as imagens obtidas quando o feixe de elétrons é perpendicular à direção <011> e <001> do substrato de GaAs, respectivamente. Nesses experimentos a distância entre a tela de obtenção da imagem e a amostra é de 18 cm, sendo o comprimento de onda dos elétrons, para a energia utilizada de 18,5 keV, igual a 0,09 Å. Com estes dados, a análise das imagens RHEED mostradas acima forneceu os mesmos valores que a análise feita pela difração de elétrons. Isso indica que globalmente as direções <011> e <001> da camada de MgO depositada são paralelas às direções <011> e <001> do GaAs, respectivamente; ou em notação convencional: GaAs (001) [100] || MgO (001) [100]. Estes resultados concordam perfeitamente com a relação de epitaxia que existe entre estes dois materiais, em que 4 células unitárias do MgO concordam perfeitamente com 3 células unitárias do GaAs. A Figura 56 mostra a relação epitaxial cubo sobre cubo, resultando numa diferença de 0,6% entre os múltiplos de seus parâmetros de rede nas direções paralelas ao lado dos cubos [135, 136]. Esta forma de deposição foi utilizada para obter camadas de MgO texturizadas (001), o que aumenta a probabilidade de obter melhores resultados com as medidas de polarização da luz. Trabalhos anteriores mostraram que camadas de MgO policristalino fornecem resultados melhores do que camadas de MgO amorfo [33, 132].

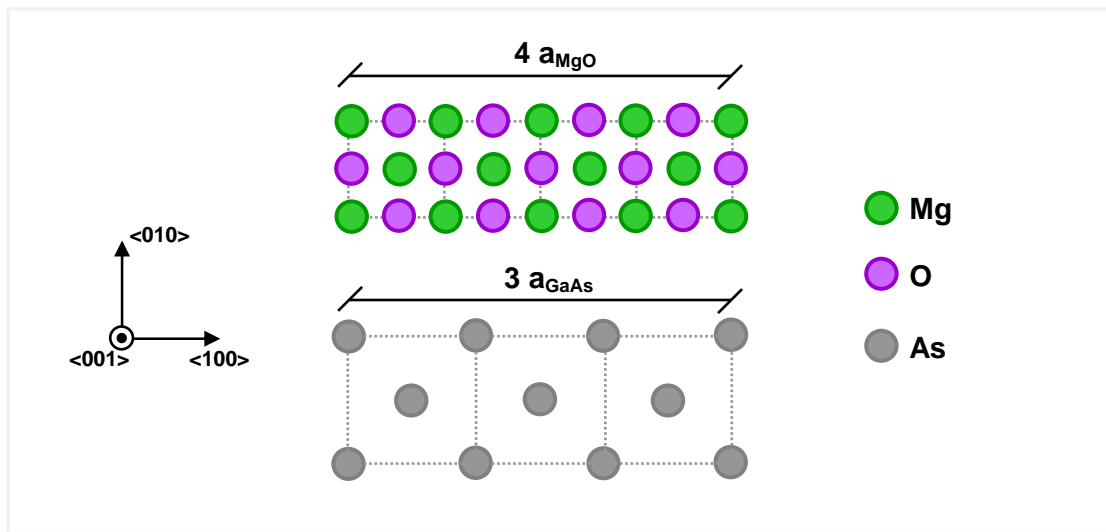
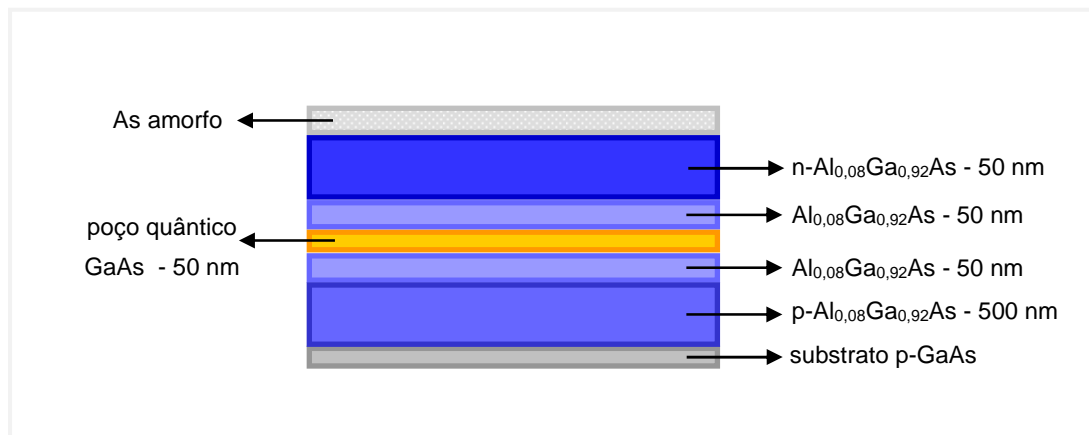


Figura 56 – Ilustração da relação de epitaxia entre os parâmetros de rede do MgO e do GaAs.

## 5.2. Fabricação dos dispositivos Spin-LED

Para a fabricação dos dispositivos Spin-LED é necessário utilizar diodos como substratos para crescer sobre eles a barreira túnel e os eletrodos injetores. Assim como os substratos de GaAs utilizados para o crescimento das barreiras túnel de MgO, os diodos semicondutores utilizados foram fornecidos pelo LPN, fabricados por MBE. Seguindo os mesmos procedimentos adotados com os substratos de GaAs, os diodos também foram recobertos com uma camada de As amorfo e, da mesma forma, todos os diodos foram submetidos ao mesmo processo de dessorção da camada de As antes de cada depósito de MgO. Os substratos utilizados para a fabricação dos dispositivos Spin-LED foram diodos p-*i*-n, compostos pela seguinte heteroestrutura: substrato de GaAs (001) do tipo p, dopado com Zn // 500 nm de  $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{As}$  do tipo p dopado com Be numa concentração de  $1,7 \times 10^{19}$  átomos/cm<sup>3</sup> / 50 nm de  $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{As}$  / 50 nm de GaAs (poço quântico) / 50 nm de  $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{As}$  / 50 nm de  $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{As}$  do tipo n dopado com Si com concentração de  $1,0 \times 10^{16}$  átomos/cm<sup>3</sup>. O esquema completo da heteroestrutura epitaxial é mostrado na Figura 57.



**Figura 57 – Esquema da heteroestrutura semicondutora AlGaAs com poço quântico de GaAs utilizada como substrato.**

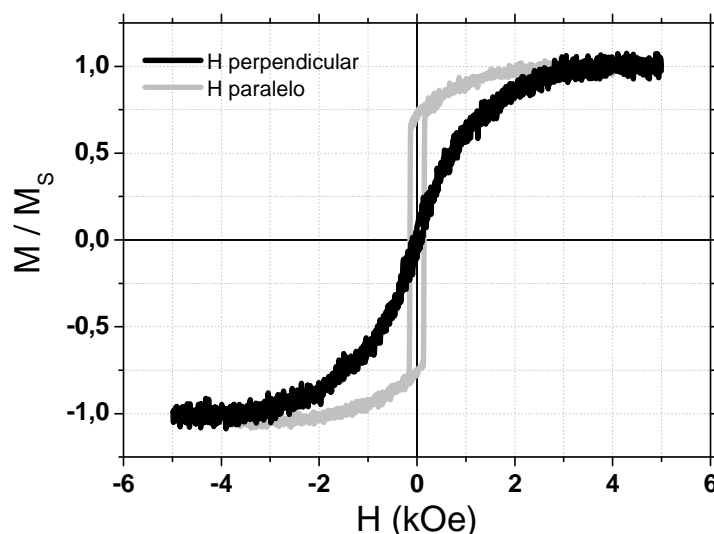
O poço quântico desta estrutura é formado por uma camada de GaAs, pelo fato de seu *bandgap* ser menor do que o *bandgap* do  $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{As}$ . Quanto maior a quantidade de Al na liga GaAs, maior o *bandgap*, indo de 1,42 eV para o GaAs até 2,16 eV para o AlAs [137]. O único cuidado que deve ser tomado é que a concentração de Al na liga  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  define como vai ser o *bandgap*. Para  $x \leq 0,35$  o gap da liga AlGaAs é direto, enquanto que para  $x > 0,35$ , o gap é indireto [138], e para dispositivos ópticos é necessário que o semiconductor possua gap direto. Isso acarreta na liberação somente de fótons na recombinação  $e^-h^+$ , diferentemente do que ocorre num semiconductor com gap indireto, em que a recombinação  $e^-h^+$  além de liberar um fóton, libera um fônon, gerando calor no sistema. A vantagem em se utilizar uma estrutura deste tipo é se poder variar o tamanho da barreira do poço quântico apenas ajustando a composição da liga ternária AlGaAs. Além disso, não existe diferença significativa entre os parâmetros de rede de cada uma das camadas formadoras do diodo. Quando ligas formadas por átomos das famílias III e V da tabela periódica - como o GaAs - são dopadas com átomos da mesma família de um dos elementos - o Ga é substituído pelo Al - a estrutura cristalina da liga não muda e o parâmetro de rede se mantém praticamente o mesmo. Isso possibilita o crescimento epitaxial de toda a estrutura semicondutora e viabiliza explorar inúmeras propriedades ópticas destes semicondutores. A partir daqui, simplifica-se a notação descrevendo o substrato como AlGaAs ao invés de  $\text{Al}_{0,08}\text{Ga}_{0,92}\text{As}$  na descrição das estruturas das amostras.



### 5.2.1. AlGaAs // MgO / (Co/Pt)

Mesmo sabendo que uma superfície com texturização (001) não é propícia para a obtenção de um sistema de multicamadas Co/Pt com anisotropia magnética perpendicular, resolveu-se começar a fabricação dos dispositivos Spin-LED usando as multicamadas Co/Pt depositadas diretamente sobre barreiras túnel de MgO. Amostras em que a camada de MgO foi crescida a 300°C, e as multicamadas crescidas à temperatura ambiente também foram feitas. Porém, elas não forneceram bons resultados. Para se fazer este tipo de amostra, é necessário deixar a camada de MgO esfriar *in situ* até a temperatura ambiente, para em seguida se depositar as multicamadas. É este processo que faz com que a superfície da camada de MgO fique degradada. Mesmo *in situ*, em alto vácuo ( $\sim 10^{-8}$  mbar), as moléculas residuais de água, presentes na câmara, onde a camada de MgO é deixada para que ocorra o resfriamento (em torno de 5 horas até o resfriamento levar à temperatura ambiente), se fixam na superfície do filme, degradando-a. Isto ocorre pelo fato do MgO ser um material altamente hidrofílico. Com isso, a primeira camada de Co quando depositada, enxerga uma camada de MgO hidratada e degradada do ponto de vista cristalino. Isso gera um depósito inicial amorfizado ou com muitos defeitos, que acabam propagando-se para o sistema de multicamadas. Como resultado disso, não se observa magnetização perpendicular ao plano dos filmes. Vários métodos de resfriamento rápido do filme de MgO foram tentados, como a transferência da amostra para as diferentes câmaras acopladas à câmara de deposição. Mas, infelizmente, a camada de MgO se mostrou degradada mesmo após 30 minutos de resfriamento.

Uma das tentativas foi então de se depositar tanto a camada de MgO como as multicamadas Co/Pt à mesma temperatura, 300°C. Foram depositadas 4 bicamadas Co/Pt, utilizando as espessuras ideais encontradas na seção 4.1.1.2, Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm, com uma camada de recobrimento de Pt de 3,0 nm de espessura: AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm. Os ciclos de histerese AGFM desta amostra, obtidos com o campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente ao plano do filme são mostrados na Figura 58.



**Figura 58 – Ciclos de histerese obtidos a partir da técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente à superfície da amostra AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm, crescida à temperatura de 300°C.**

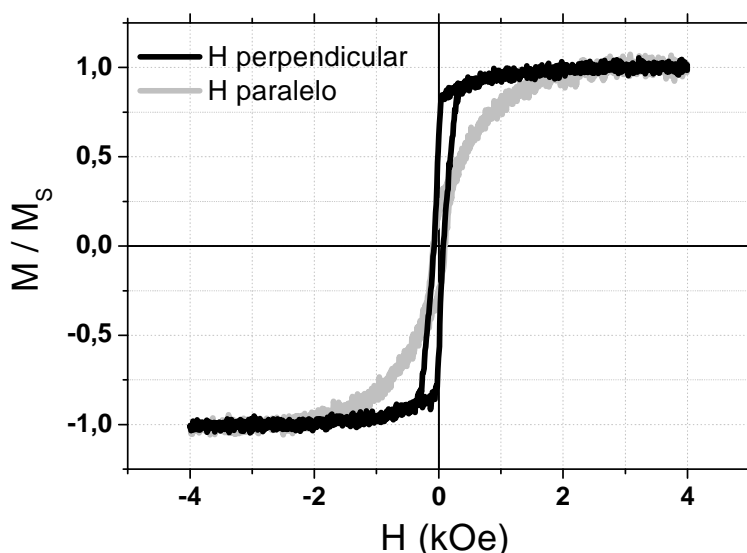
É possível observar que, mesmo prevenindo a degradação da superfície de MgO com a deposição das multicamadas logo após o seu crescimento, a amostra não mostrou anisotropia perpendicular, apresentando o eixo de fácil magnetização paralelo ao plano do filme. Isso pode estar indicando a formação de ligas Co-Pt a partir das multicamadas depositadas. Recozimentos de multicamadas Co/Pt a 320°C resultaram em três tipos de ligas Co-Pt [111], o que sugere a formação (ou começo da formação, isto é, a quebra de ordem estrutural em cada uma das camadas, já que o depósito foi feito a 300°C) de algum tipo de liga nessa amostra. Um estudo mais detalhado poderia ser feito para se saber se houve ou não a formação de ligas nesta amostra, mas foge do objetivo principal deste trabalho.

### **5.2.2. AlGaAs // MgO / Pt / (Co / Pt)**

Com o sério problema de degradação das camadas de MgO e da impossibilidade de se depositar as multicamadas a 300°C, novas amostras foram feitas. Desta vez, uma fina camada de Pt foi depositada entre o MgO e as multicamadas. Essa estratégia visa proteger a degradação da barreira túnel. Esta idéia foi fundamentada nos resultados obtidos na seção 4.1.2.2, em que finas camadas de Pt, usadas como buffer, permitiam a obtenção de anisotropia magnética perpendicular em amostras com as multicamadas Co/Pt. Desta

forma, foram feitas amostras em que as finas camadas de Pt foram depositadas também a 300°C logo após o crescimento da camada de MgO. Subsequentemente, realizou-se o resfriamento *in situ* da amostra até a temperatura ambiente, prevenindo a degradação da barreira túnel. Após o resfriamento da amostra, as multicamadas Co/Pt eram crescidas, sem a eventual formação de ligas Co-Pt.

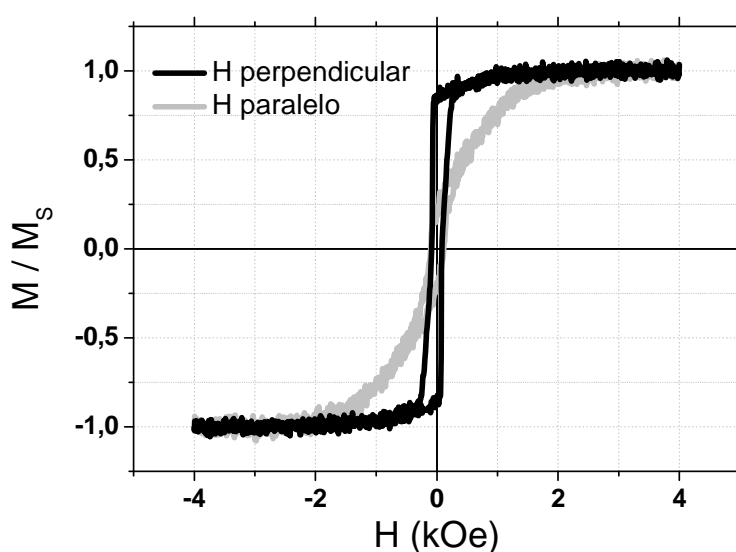
A primeira amostra foi feita com uma camada de Pt de 0,4 nm de espessura, possuindo a seguinte estrutura: AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Pt 0,4 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm. Os ciclos de histerese AGFM obtidos com o campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente ao plano da amostra são mostrados na Figura 59.



**Figura 59 – Ciclos de histerese obtidos com a técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente à superfície da amostra AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Pt 0,4 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm, em que as camadas de MgO e de Pt foram crescidas a 300°C, e as multicamadas à temperatura ambiente.**

Através da comparação entre os ciclos de histerese desta amostra é possível afirmar que seu eixo de fácil magnetização é preferencialmente perpendicular à sua superfície. Dizemos preferencialmente porque o valor  $M_R/M_s$ , relacionado ao ciclo de histerese em que o campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano, é de 0,60. Isso indica que o eixo de fácil magnetização não está situado exatamente paralelo à normal do filme, mas num ângulo intermediário entre a direção paralela e perpendicular ao plano. Apesar de estar numa direção intermediária, é possível afirmar que o eixo de fácil magnetização está mais próximo da normal do filme do que paralelo ao plano da amostra.

Com o objetivo de se conseguir uma amostra com o eixo fácil mais paralelo à normal do filme foi feita uma amostra com 0,6 nm de espessura da camada buffer de Pt. Seguindo o mesmo método da amostra anterior, a camada buffer de Pt foi feita a 300°C, assim como a camada de MgO. As multicamadas foram crescidas após o resfriamento até a temperatura ambiente. A estrutura final desta amostra é: AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Pt 0,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm. Os ciclos de histerese AGFM, obtidos com o campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente à superfície da amostra, são mostrados na Figura 60.



**Figura 60 – Ciclos de histerese obtidos a partir da técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente à superfície da amostra AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Pt 0,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm, em que as camadas de MgO e de Pt foram crescidas a 300°C, e as multicamadas à temperatura ambiente.**

Os ciclos mostrados acima nos permitem afirmar que o eixo de fácil magnetização desta amostra está perpendicular à sua superfície. O valor de  $M_R/M_S$  encontrado a partir do ciclo obtido com o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano é de 0,84, valor maior do que o encontrado para a amostra anterior. Em comparação com a amostra anterior, com 0,4 nm de espessura da camada buffer, esta amostra apresentou o eixo de fácil magnetização mais paralelo à normal do filme, o que pode ser explicado pelo fato de um filme de Pt com espessura de 0,4 nm não ser totalmente texturizado a ponto de proporcionar um crescimento ordenado das multicamadas que são depositadas em

seguida. Cabe salientar que 0,4 nm equivalem a aproximadamente dois planos atômicos de Pt.

Os resultados obtidos são encorajadores para a fabricação das multicamadas Co/Pt sobre barreiras túnel de MgO e diodos semicondutores à base de GaAs. Mesmo que a princípio as orientações cristalográficas sejam totalmente incompatíveis. Estes resultados são importantes principalmente pelo fato de mostrar a possibilidade de se fabricar dispositivos Spin-LED com um eletrodo injetor com anisotropia magnética perpendicular.

### 5.2.3. AlGaAs // MgO / Fe / Pt / (Co / Pt)

Considerando os resultados obtidos na seção 4.1.1.2, que corroboraram os resultados mostrados na literatura de que quando em contato com um metal ferromagnético, as primeiras monocamadas de Pt ficam polarizadas magneticamente, existia uma boa expectativa que as amostras com camadas *buffer* de Pt utilizadas anteriormente fornecessem bons resultados de eletroluminescência. Mesmo sabendo disso, utilizando uma estrutura semicondutora um pouco diferente da utilizada anteriormente, em que a liga AlGaAs utilizada foi a com 15% de Al ( $\text{Al}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$ ), outra amostra foi feita. Nessa amostra, entre a camada *buffer* de Pt foi utilizada uma camada de ferro, Fe. O Fe foi escolhido pois, além de ser um ferromagneto em contato ferromagnético direto com a barreira túnel, existirem boas relações de epitaxia entre ele e o MgO (001). O filme de Fe cresce com o plano (001) paralelo à superfície do filme de MgO, mas ocorre uma rotação de 45° na rede cristalina do Fe em relação à rede do MgO. Ou seja, a direção [110] do filme de Fe é paralela à direção [001] do MgO (a diagonal da rede cristalina do Fe é paralela ao lado da rede cristalina do MgO),  $\text{MgO (001) [100] || Fe (001) [110]}$  [133, 138].

Desta forma, explorou-se a deposição de uma fina camada de Fe de espessura igual a 0,3 nm (entre um e dois planos atômicos) diretamente sobre a camada de MgO. Sobre esta camada de Fe foi crescida uma camada de Pt com espessura de 0,6 nm, mantendo-se a temperatura fixa em 300°C. A escolha em se manter a camada de Pt entre a camada de Fe e as multicamadas, obedece a seguinte lógica. Primeiramente, não sabermos se a camada de Fe depositada diretamente em contato com as multicamadas teria um valor alto de anisotropia de interface na interface Fe/Co, levando a que todo o eletrodo injetor possuísse anisotropia magnética perpendicular. Com a presença da camada de Pt, seria praticamente certo que isso aconteceria. O segundo fator que ajudou a decidir pela permanência da camada de Pt foi a propriedade de algumas ligas FePt em apresentar anisotropia magnética perpendicular [138]. São três as principais ligas FePt existentes:  $\text{Fe}_3\text{Pt}$ ,  $\text{FePt}_3$  e FePt. Todas possuem estrutura cristalográfica cúbica de corpo

centrado, mas somente a liga FePt apresenta propriedades magnéticas interessantes, como a anisotropia magnética perpendicular [139]. Esta propriedade surge do fato de esta liga ser extremamente ordenada, formada por planos alternados de átomos de Fe e átomos de Pt, resultando na chamada estrutura  $L1_0$ , como mostrado na Figura 61. Este ordenamento faz com que ocorra uma hibridização dos orbitais  $d$  dos átomos de Fe e de Pt na direção do eixo  $c$  da estrutura. Ou seja, na direção perpendicular aos planos atômicos (direção (001) da estrutura cúbica de face centrada) [140]. Isso é semelhante ao que acontece nas multicamadas Co/Pt.

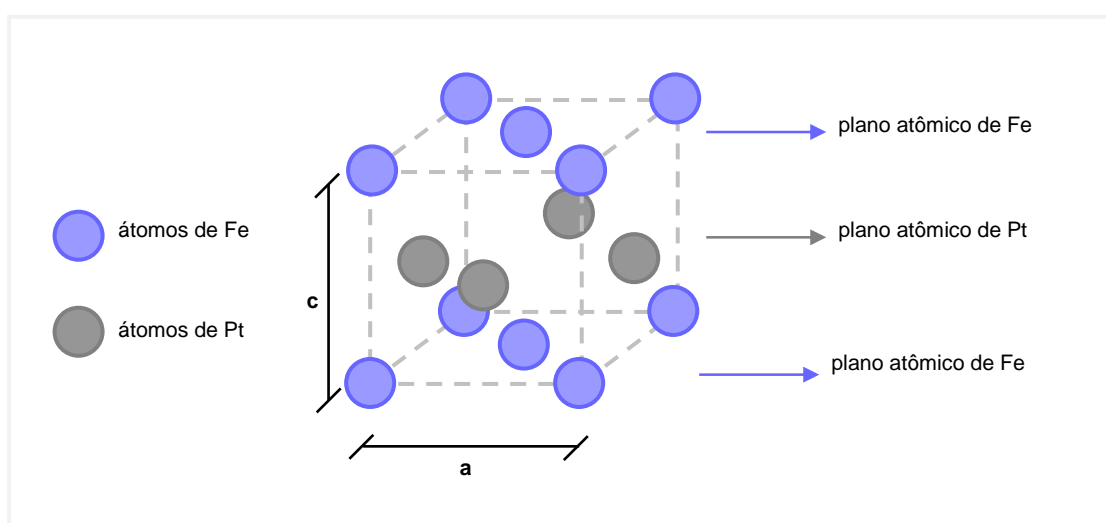


Figura 61 – Ilustração da estrutura cristalina  $L1_0$  da liga FePt.

Pensando nisso e na estrutura da amostra em questão, a interface entre a camada de Pt de 0,6 nm e as multicamadas Co/Pt seria a responsável pela anisotropia magnética perpendicular já conhecida neste trabalho. A interface entre as camadas de Fe e Pt seria responsável pela possível formação da liga FePt na sua forma  $L1_0$ . Salienta-se ainda que há praticamente um único plano atômico de Fe seguido por dois de Pt na interface, resultando também em uma anisotropia magnética perpendicular. Ou seja, a camada de Pt de 0,6 nm de espessura funcionaria como parte da liga FePt. Resumindo, esta estrutura permite obter magnetização perpendicular a partir da camada de Fe, e também a partir da camada de Pt como buffer para as multicamadas Co/Pt, com anisotropia magnética perpendicular. Desta forma, esperava-se que esta amostra possuísse magnetização perpendicular não só pelas multicamadas Co/Pt, mas também pela camada de Fe depositada em conjunto com a camada de Pt.

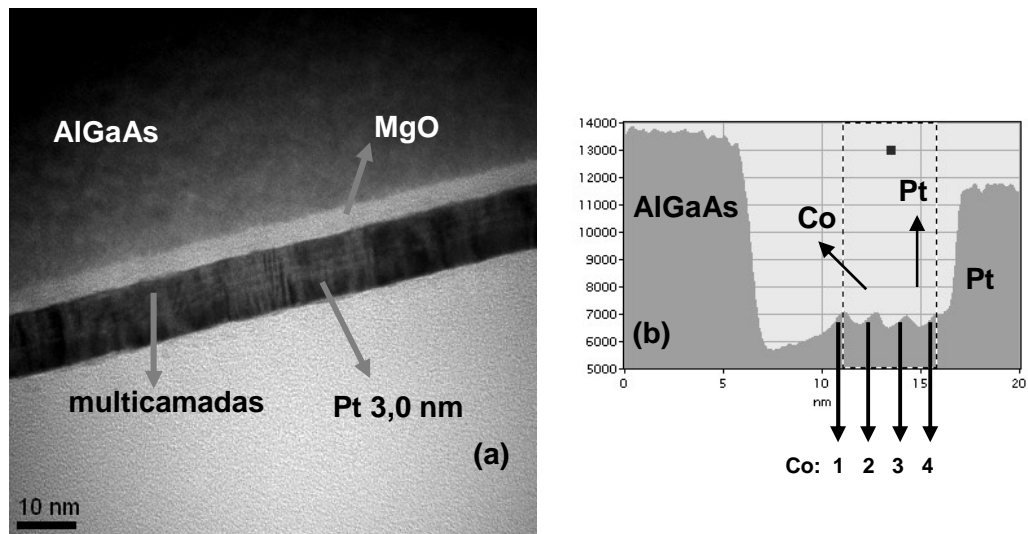
Para se fabricar a amostra, as camadas de MgO, Fe e Pt foram deixadas *in situ* na câmara de deposição até a temperatura ambiente. Só depois disso é que o depósito das multicamadas Co/Pt foi feito. Como resultando, obteve-se a amostra com a seguinte estrutura: AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Fe 0,3 nm / Pt 0,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm. Para se conhecer a cristalinidade da camada de Fe foi feita uma análise RHEED, cuja imagem tomada ao longo do azimute  $\langle 011 \rangle$  do AlGaAs é mostrada na Figura 62. Ou seja, foi coletada ao longo do azimute  $\langle 011 \rangle$  da camada de MgO, logo após a sua deposição.



**Figura 62 – Imagem RHEED da camada de Fe, com espessura de 0,3 nm, depositada a 300°C sobre a camada de MgO, coletada ao longo do azimute  $\langle 011 \rangle$  do substrato de AlGaAs.**

Mesmo com apenas 0,3 nm de espessura, a camada de Fe é contínua, não apresentando um crescimento tipo 3D, o qual seria observado através de imagens com características de amostras rugosas. Através desta mesma imagem foi possível calcular a distância entre os planos desta camada de Fe, na direção mencionada acima. Foi encontrado o valor de 0,285 nm, muito próximo ao valor de 0,286 nm que é a distância entre os planos (001) do Fe *bulk*. Isso indica as mesmas relações de epitaxia encontradas na literatura. Ou seja, um depósito de cubo sobre cubo da camada de Fe sobre a camada de MgO, com a direção  $\langle 001 \rangle$  da camada de Fe paralela à direção  $\langle 011 \rangle$  do MgO, i. e., Fe (001)  $\parallel$  MgO (001)  $\parallel$  [100].

Após o crescimento de todas as camadas, foram feitas imagens TEM em corte transversal da amostra para se ter uma idéia da modulação das camadas. Uma das imagens obtidas é mostrada na Figura 63 (a).

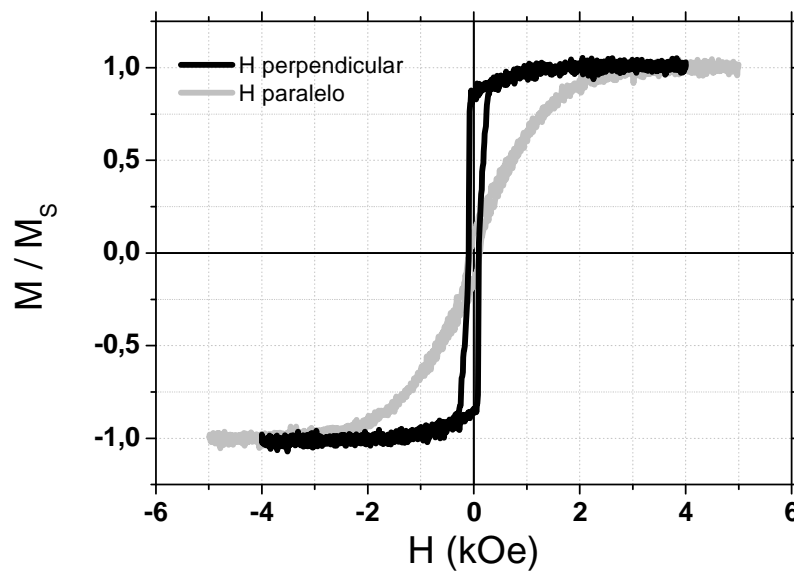


**Figura 63 – (a) Imagem TEM em seção transversal da amostra AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Fe 0,3 nm / Pt 0,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm, e (b) perfil da intensidade dos elétrons que chegam ao detector revelando as quatro bicamadas depositadas. Os máximos de intensidade de elétrons em (b) são relacionados ao Co, e os mínimos à Pt.**

Claramente, são observadas a camada de MgO, as multicamadas Co/Pt, e a camada de recobrimento de 3,0 nm de espessura de Pt. Como a camada de Fe é muito fina, não é possível distingui-la com clareza, mesmo através do perfil da intensidade dos elétrons que chegam no detector em função da distância da interface entre o MgO e as multicamadas Co/Pt, mostrado na Figura 63 (b). Apesar disto, distinguem-se as 4 bicamadas depositadas através dos picos de intensidade relacionados às camadas de Co, e pelos vales relacionados à Pt. Ou seja, este perfil indica a modulação composicional desejada, sem indicativo da formação de uma liga CoPt.

Ciclos de histerese dessa amostra foram feitos com o campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente à superfície, conforme mostrados na Figura 64.





**Figura 64 – Ciclos de histerese obtidos a partir da técnica AGFM, com campo magnético aplicado perpendicular e paralelamente à superfície da amostra AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Fe 0,3 nm / Pt 0,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm.**

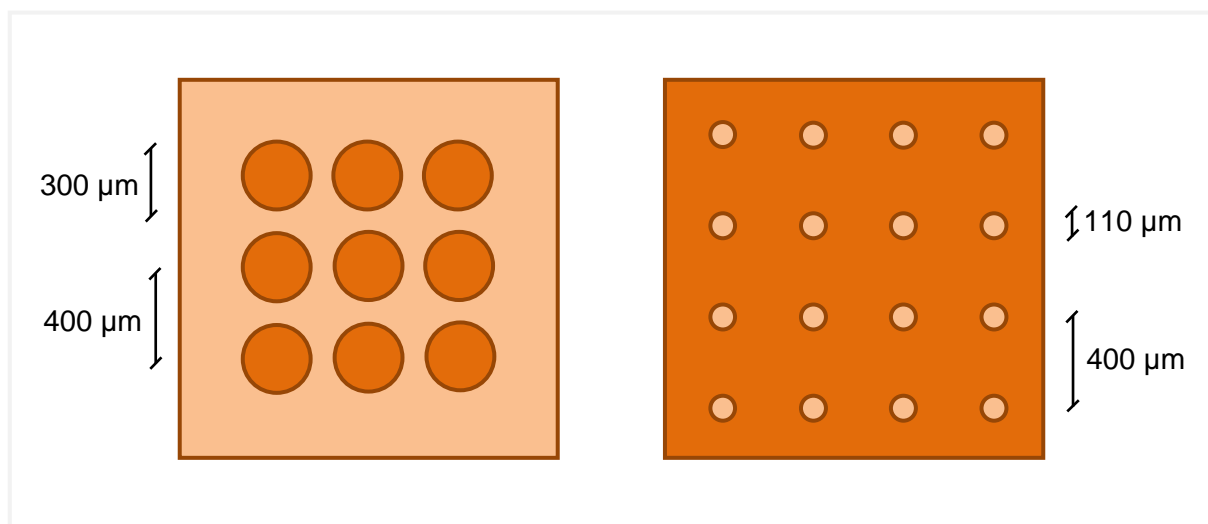
O ciclo de magnetização obtido com o campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície revela o valor de 0,85 para a razão  $M_R/M_S$ . Isso indica que o eixo de fácil magnetização está orientado preferencialmente ao longo da normal do filme. Provavelmente a suposição feita anteriormente, de que tenha ocorrido a formação da liga FePt entre as camadas de Fe e Pt, ou melhor, a hibridização dos orbitais  $d$  na direção perpendicular ao plano, seja a responsável pelo resultado encontrado.

### 5.3. Medidas de eletroluminescência

Com as estruturas prontas sobre os diodos que foram utilizados como substratos, teve início o processo das medidas de polarização da luz emitida pelos poços quânticos imersos na parte semicondutora dos dispositivos. Para isto foi necessário submeter essas amostras aos processos de litografia óptica mostrados na seção 3.4.1.

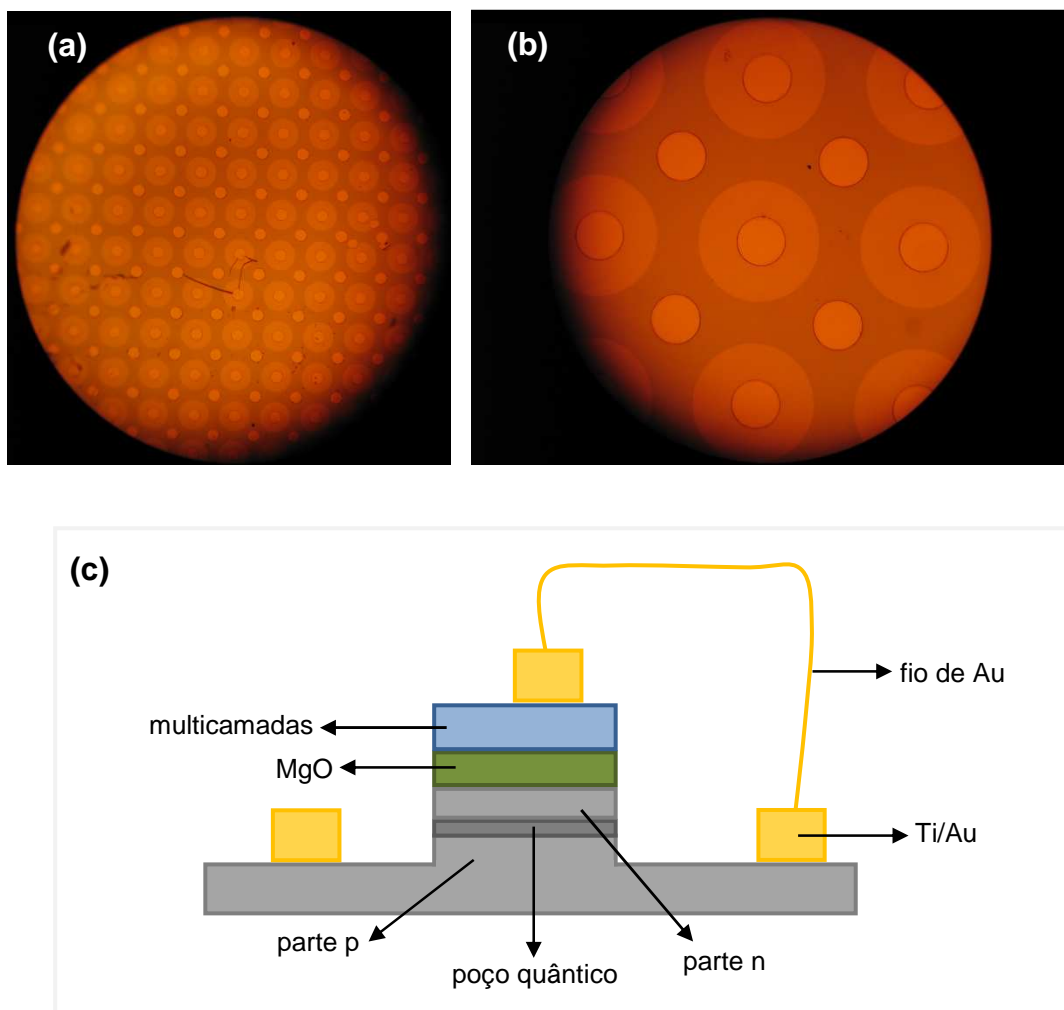
Duas máscaras foram utilizadas, por isso foram realizados dois processos de litografia separadamente, ambos com resiste positivo. A primeira máscara consistia de círculos de 300  $\mu\text{m}$  de diâmetro, cujos centros estava a uma distância de 400  $\mu\text{m}$ . Com esta máscara foi feito um processo de gravura até a parte tipo p do diodo que forma o substrato, formando pilares de 300  $\mu\text{m}$ . Esta gravura foi feita de tal forma que cada pilar correspondia a um dispositivo Spin-LED. Depois da gravura e da retirada do *resiste*, o segundo processo

de litografia foi realizado. Nele usamos uma máscara negativa com círculos de 110  $\mu\text{m}$  de diâmetro, cujos centros era separados por 400  $\mu\text{m}$ . Uma ilustração das duas máscaras utilizadas é mostrada na Figura 65.



**Figura 65 – Ilustração das máscaras utilizadas no processo de litografia óptica para a construção dos dispositivos Spin-LED.**

Com o *resiste* negativo, foram feitas cavidades de 110  $\mu\text{m}$  de diâmetro sobre cada pilar, e também entre eles. Dentro destes buracos foi depositada uma camada de Ti de 50 nm seguida de uma camada de Au de 250 nm. Depois deste depósito, o *resiste* residual foi retirado, resultando em pilares de 110  $\mu\text{m}$  de Ti/Au sobre cada dispositivo Spin-LED e também em pontos determinados entre eles, de forma a promover o contato elétrico necessário para as medidas de eletroluminescência. Uma fotografia tirada a partir de um microscópio óptico da amostra final é mostrada nas Figura 66 (a) e (b), e um esquema da vista lateral da amostra é mostrado na Figura 66 (c).



**Figura 66 –** Imagens obtida através de um microscópio óptico da amostra após o processo de litografia óptica, com menor (a) e maior (b) amplificação. (c) Esquema ilustrativo da vista lateral da amostra após os processo de litografia, gravura e *cablage*.

A conexão elétrica é feita através de um fio de Au com diâmetro ao redor de 0,2 mm, no processo chamado *clabage* ou *wiring*. Neste processo a amostra inteira é colada num porta amostra com conexões elétricas, que por sua vez são ligadas através de fios de Au aos pilares de Ti/Au. No mesmo processo os fios de Au também são usados para conectar cada dispositivo Spin-LED ao pilar pequeno de Ti/Au mais próximo, como mostra a Figura 66 (c), de forma que a corrente elétrica percorra o pilar pequeno em direção ao dispositivo, entrando a partir das multicamadas depositadas (do eletrodo injetor). A injeção da corrente elétrica se faz a partir do porta-amostra utilizado, no qual estão todas as conexões elétricas necessárias. E é através dessas conexões que a amostra é acoplada ao equipamento de medidas de eletroluminescência.

Todas as medidas foram feitas no LPCNO (*Laboratoire de Physique et Chimie de Nano-Objets*) situado na Universidade de Toulouse, França, através da colaboração que existe entre este laboratório e a *Unité Mixte de Physique* CNRS/Thales.

### 5.3.1. AlGaAs // MgO / Pt / (Co/Pt)

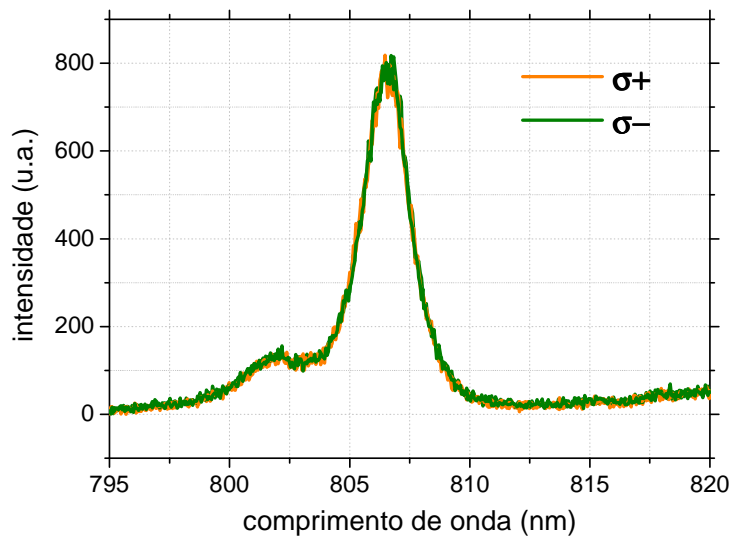
A primeira amostra analisada foi a fabricada com 0,6 nm de espessura da camada *buffer* de Pt: AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Pt 0,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm. Para isso uma voltagem de 1,5 V foi aplicada, sendo o experimento realizado à temperatura de 20 K. É necessário se aplicar uma voltagem para que corrente elétrica flua na amostra, a partir do eletrodo injetor em direção ao poço quântico. Isso é fundamental para o funcionamento do dispositivo. O valor da voltagem necessária para a obtenção de um valor ótimo da polarização da luz,  $P_C$ , vai depender de alguns fatores tais como: os tempos de relaxação do elétron no poço quântico [141, 142] e da altura da barreira do poço quântico (tamanho do gap), já mencionada aqui como dependente da composição química da liga AlGaAs formadora do diodo semiconductor.

Além da composição química da liga AlGaAs, o tamanho do *band gap* depende da temperatura: quanto menor a temperatura, maior o *band gap*. Então, quanto menor a temperatura, maior a voltagem que deve ser aplicada no dispositivo para que os elétrons atinjam o poço quântico e lá decaiam, emitindo fótons.

A dependência da polarização da luz emitida com a temperatura é proveniente da dependência do fator  $F$  (que conecta a polarização da luz emitida com a polarização em spin da corrente elétrica injetada no semiconductor) com a temperatura. Estudos baseados nos tempo de recombinação  $e^-h^+$ ,  $\tau$ , e de spin-flip,  $\tau_S$ , no poço quântico, mostraram que o comportamento de  $F$  com a temperatura segue o mesmo comportamento de  $P_C$  com a temperatura. Como  $P_C$  depende somente do fator  $F$  e da polarização em spin da corrente injetada, os comportamentos de  $F$  e de  $P_C$  em função da temperatura são os mesmos. Isso significa que a injeção da corrente polarizada em spin não se altera com a mudança da temperatura. Além disso, a  $P_C$  emitida pelo poço quântico vai depender somente de  $F$ , ou seja, somente de  $\tau$  e  $\tau_S$ . Analisando estes dois tempos, chega-se ao resultado de que somente  $\tau$  é dependente da temperatura, sendo  $\tau_S$  dependente apenas do campo magnético aplicado [33, 143]. O comportamento de  $\tau$  em função da temperatura, que a princípio decai, atinge um mínimo, que para o diodo utilizado neste trabalho é de 60 K. Em seguida, ele aumenta com a temperatura. Isso é explicado através da competição entre os tempos das recombinações radiativa (com emissão de fótons) e não radiativa (sem emissão

de fótons, mas com emissão de fônons) que ocorrem no poço quântico. Assim, antes de medir à temperatura ambiente, as medidas são realizadas à temperatura menor que 60 K. Na prática, em torno de 20 K os valores de  $P_C$  são satisfatórios e garantem a obtenção de algum resultado.

A Figura 67 mostra o espectro de eletroluminescência desta amostra em função do comprimento de onda da luz emitida, sob as condições descritas anteriormente.

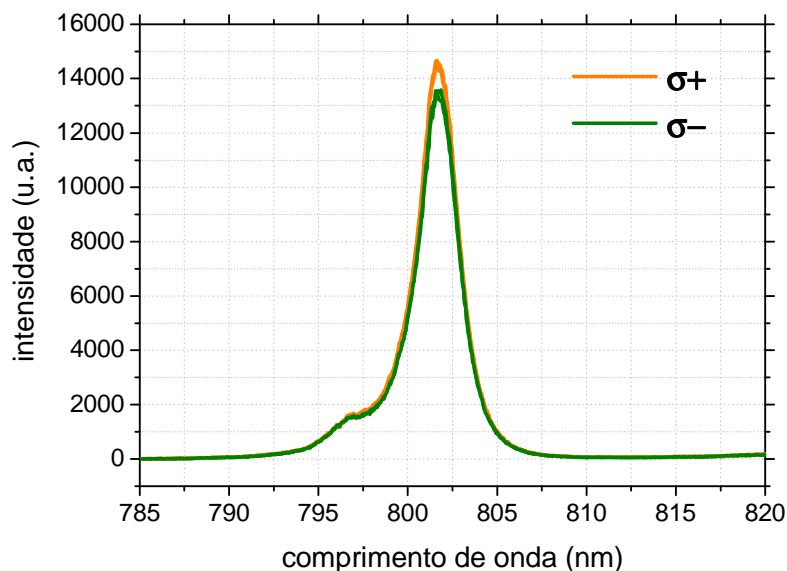


**Figura 67 – Espectros de eletroluminescência a 20 K, para as as polarizações circulares para a direita ( $\sigma+$ ) e para a esquerda ( $\sigma-$ ), da amostra AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Pt 0,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm.**

Nesta figura podemos ver dois picos de emissão. O pico com menor comprimento de onda está relacionado aos fótons com maior energia. Ou seja, os fótons emitidos pelo decaimento dos elétrons na banda de condução nos buracos leves, LH ( $m_j = 1/2$ ), na banda de valência. Analogamente, o pico com maior comprimento de onda está relacionado aos fótons menos energéticos, aos emitidos pelo decaimento dos elétrons nos buracos pesados, HH ( $m_j = 3/2$ ), situados na banda de valência. Como vimos na seção 2.2., os elétrons têm maior probabilidade de decair num estado HH do que num estado LH, por isso a intensidade do primeiro pico é muito menor do que a do segundo. Claramente, não há diferença de intensidades entre os espectros de emissão da luz circularmente polarizada para a direita ( $\sigma+$ ) e para a esquerda ( $\sigma-$ ). Isso indica que não existe polarização da luz emitida pelo poço quântico. Consequentemente, é possível dizer que a corrente elétrica que chega até ele não é polarizada em spin. Se o eletrodo injetor é ferromagnético, isso indica

apenas que a corrente elétrica perde a sua polarização em spin entre o eletrodo injetor e o poço quântico. Para isso, existem duas possibilidades: a corrente perde a sua polarização de spin ou na parte semicondutora do dispositivo, ou antes de atravessar a barreira túnel. Ou seja, mesmo antes de passar através da barreira túnel a corrente perde a sua polarização em spin. A primeira possibilidade não ocorre, pois estudos mostraram que a distância que os elétrons percorrem no AlGaAs sem sofrer uma mudança na direção do spin,  $l_{sf}$ , é da ordem do  $l_{sf}$  do GaAs, que vale cerca de 100  $\mu\text{m}$  [18, 144]. Assim, a única alternativa que resta é assumir que a camada de Pt de 0,6 nm de espessura não mantém a polarização em spin da corrente elétrica.

Da mesma forma que a amostra anterior, e sob as mesmas condições, a amostra com 0,4 nm de espessura da camada de Pt entre as multicamadas e a barreira túnel de MgO foi analisada: AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Pt 0,4 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm) $\times$ 4 / Pt 3,0 nm. A única diferença em relação à amostra anterior é que devido ao baixo valor da razão  $M_R/M_S$  esta amostra não está saturada magneticamente sem a aplicação de um campo magnético. Sendo assim, para se realizar as medidas de eletroluminescência foi necessária a aplicação de um campo magnético externo de 500 Oe, perpendicular ao plano do filme. O espectro obtido é mostrado na Figura 68.



**Figura 68 – Espectros de eletroluminescência a 20 K, para as as polarizações circulares para a direita ( $\sigma+$ ) e para a esquerda ( $\sigma-$ ), da amostra AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Pt 0,4 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm) $\times$ 4 / Pt 3,0 nm.**

Assim como na amostra anterior, é possível distinguir os dois picos relacionados aos decaimentos nos estados LH e HH. Porém, através do pico HH observa-se claramente uma diferença entre as intensidades da luz circularmente polarizada para a direita e para a esquerda. Utilizando a Equação 15, encontramos o valor de 1,5% para a polarização da luz emitida pelo dispositivo. Do valor obtido de 3,0% foram descontados 1,5% do dicroísmo magnético. Este valor foi observado na amostra com 0,6 nm de Pt, pois este valor de polarização era observado, independente da orientação do campo magnético. Assim, a amostra com 0,6 nm de Pt foi utilizada como referência para a amostra com 0,4 nm de Pt. Este valor está relacionado ao modo de detecção pela face superior da amostra [65].

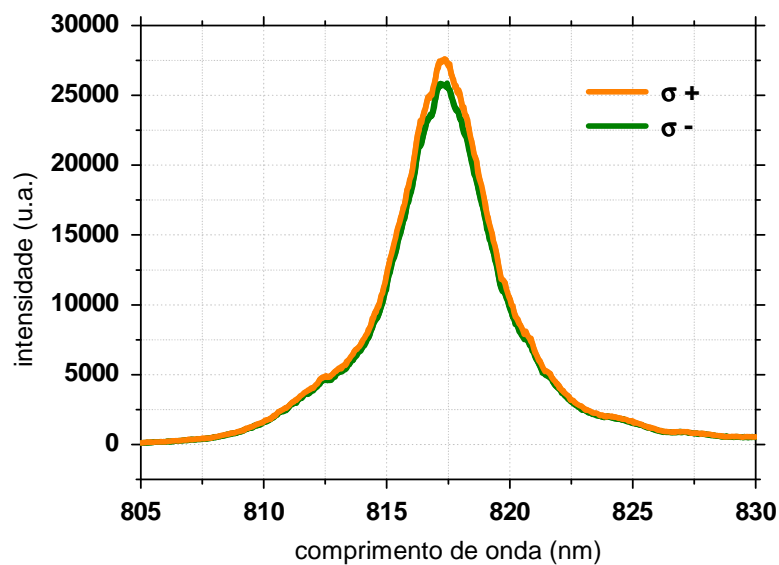
Considerando a relação existente entre a polarização da luz emitida e a polarização em spin da corrente, Equações 16 e 17, encontra-se um valor de 3% para a polarização em spin da corrente elétrica que chega ao poço quântico. Este resultado indica que, ao contrário de uma camada de 0,6 nm de espessura, quando a camada de Pt depositada entre o eletrodo ferromagnético e a barreira túnel de MgO possui 0,4 nm de espessura, a corrente elétrica continua polarizada em spin no momento do tunelamento pela camada de MgO e assim continua até chegar ao poço quântico. Ou seja, a corrente elétrica ao atravessar a camada de 0,6 nm de espessura da Pt não consegue manter a sua polarização em spin, ao contrário do que acontece com uma camada de 0,4 nm de espessura. Apesar de esta última ser capaz de manter a polarização em spin da corrente, ela não é capaz de manter completamente esta polarização. Apenas uma parte é conservada, em torno de 3,0%. Como mostramos anteriormente, existe um gradiente de polarização magnética no interior de uma camada de Pt que está em contato direto com um material ferromagnético. Ela vai diminuindo da interface em direção ao interior da camada, o que significa que quando temos uma camada de 0,4 nm de Pt, a monocamada que está em contato direto com a camada de MgO possui polarização magnética maior do que a monocamada de Pt que está em contato direto com o MgO de uma camada de 0,6 nm de espessura. Este resultado, juntamente com o obtido através destas medidas de eletroluminescência, permite dizer que 0,4 nm de Pt conservam a polarização em spin da corrente elétrica que passa por ela por serem apenas dois planos atômicos. Enquanto que 0,6 nm, não conservam a polarização em spin por serem três planos atômicos.

Após esta conclusão, o pensamento lógico nos leva a idealizar uma amostra com uma camada de Pt entre o MgO e as multicamadas de 0,2 nm de espessura. A dificuldade em se fazer este tipo de amostra é que, quanto menos espessa a camada de Pt, menor a razão  $M_R/M_S$ . Se com a amostra com 0,4 nm de espessura da camada de Pt tivemos que aplicar um campo de 500 Oe para obter um bom resultado de polarização da luz, com uma amostra com 0,2 nm de espessura da camada de Pt será provavelmente necessário aplicar

um campo magnético de maior intensidade. Sendo assim, o objetivo principal deste trabalho, que é ter um dispositivo Spin-LED com magnetização perpendicular sem a necessidade de aplicação de um campo magnético não é alcançado.

### 5.3.2. AlGaAs // MgO / Fe / Pt / (Co/Pt)

Da mesma forma que nas amostras anteriores, medidas de eletroluminescência foram feitas da amostra com uma fina camada de Fe entre a barreira túnel de MgO e as multicamada. O espectro foi obtido com a amostra à temperatura de 20K, sob tensão de 2,2 V e o mais importante, sem a aplicação de campo magnético externo, eliminando qualquer sinal de polarização relacionado ao dicroísmo magnético. O espectro de eletroluminescência obtido é mostrado na Figura 69.



**Figura 69 - Espectros de eletroluminescência a 20 K, para as as polarizações circulares para a direita ( $\sigma+$ ) e para a esquerda ( $\sigma-$ ), da amostra AlGaAs (001) // MgO 2,6 nm / Fe 0,3 nm / Pt 0,6 nm / (Co 0,6 nm / Pt 1,0 nm)x4 / Pt 3,0 nm.**

O pico relacionado ao decaimento HH é bastante evidenciado em relação ao pico relacionado ao decaimento LH. Calculando a polarização da luz  $P_C$  encontramos um valor de 3,5%, ou seja, um valor de polarização em spin da corrente injetada no poço quântico em torno de 7,0%. Este resultado mostra que parte da polarização em spin da corrente elétrica é restaurada pela camada de Fe.



É possível explicar a restauração da polarização em spin da corrente injetada no poço quântico a partir de um acoplamento ferromagnético entre a camada de Fe e as multicamadas Co/Pt, através da camada “*buffer*” de Pt de 0,6 nm de espessura. Da mesma forma que as camadas de Co estão acopladas entre si através das camadas de Pt nas multicamadas, a camada de Fe fica acoplada ferromagneticamente com a última camada de Co através da camada de Pt. Como a camada de Fe possui uma espessura muito pequena a anisotropia de forma não é predominante e a magnetização total da camada de Fe fica perpendicular ao plano da amostra.

Uma hipótese recente, que ajuda a explicar o resultado obtido com esta amostra, é a de que exista uma grande constante de anisotropia  $K_S$  na interface MgO / Fe, a partir do resultado mostrado por Ikeda *et al.* para junções túnel CoFeB / MgO / CoFeB [145]. O surgimento de uma forte anisotropia de interface entre um metal ferromagnético como o Fe e um óxido foi previsto por Shimabukuro *et al.*, a partir da hibridização entre os orbitais  $3d$  do Fe e  $2p$  do O [146]. Estudos mais aprofundados deveriam ser feitos para comprovar esta hipótese de forte anisotropia de interface entre a camada de Fe e de MgO na amostra estudada neste trabalho.

Este resultado demonstra que é possível obter um dispositivo Spin-LED com magnetização perpendicular, sem aplicação de campo externo.

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

Os resultados com as multicamadas Co/Pt mostraram que é possível produzir eletrodos ferromagnéticos com magnetização perpendicular, sobre barreiras túnel MgO (001), crescidas sobre substrato de GaAs (001). A injeção de corrente spin polarizada no semicondutor e no poço quântico nele imerso revelou-se pouco eficiente na amostra com uma fina camada buffer de 0,6 nm de espessura de Pt entre a barreira túnel de MgO e as multicamadas. Isto provavelmente é devido ao fato de toda a camada de Pt não estar polarizada magneticamente, não mantendo a polarização dos elétrons no momento em que eles chegam ao MgO e por ele tunelam. Ou seja, não mantendo a polarização dos elétrons quando eles chegam ao poço quântico. Para a amostra com 0,4 nm de espessura da camada *buffer* de Pt observamos uma polarização da luz de aproximadamente 1,5 %, o que equivale a aproximadamente 3,0 % de polarização em spin da corrente injetada no poço quântico. Apesar de não ser um resultado totalmente satisfatório, a injeção de uma corrente polarizada em spin através de uma camada de Pt é inédita na literatura. Muitos outros parâmetros de deposição ainda podem ser explorados, sobretudo a forma de resfriamento da camada de MgO, para que as multicamadas possam ser rapidamente depositadas à temperatura ambiente. Uma alternativa que vem se tornando viável é o rápido resfriamento da camada de MgO a partir da nova evaporadora adquirida pelo laboratório da *Unité Mixte de Physique* CNRS/Thales. Nesta nova evaporadora um sistema de resfriamento por nitrogênio líquido foi instalado, com a grande vantagem de este novo equipamento ter sido acoplado ao equipamento de pulverização catódica utilizado para se fabricar as amostras neste trabalho, o que significa um resfriamento *in situ* da camada de MgO.

A partir dos resultados obtidos com os dispositivos preliminares, chegou-se à conclusão de que não somente as multicamadas que são depositadas sobre a barreira túnel devem ter anisotropia magnética perpendicular, mas as camadas da interface eletrodo injetor/barreira túnel também deve ter a sua magnetização perpendicular ao plano. Isso é necessário para que a polarização em spin seja mantida no momento em que os elétrons chegam à barreira túnel. Com isto, foi feita uma amostra com uma fina camada de Fe entre a camada buffer de 0,6 nm de Pt e a camada de MgO. Apesar de esta camada possuir

apenas 0,3 nm de espessura, as imagens RHEED obtidas mostraram que ela é contínua. Esta amostra tem principalmente duas características importantes: i) ela é feita a 300°C, na mesma temperatura de depósito da camada de MgO, protegendo-a durante o resfriamento até a temperatura ambiente, o que previne a formação de ligas Co/Pt interfaciais com anisotropia magnética preferencialmente no plano da amostra, e ii) o Fe é um metal ferromagnético que possui o eixo de fácil magnetização paralelo à direção <001>, ou seja, paralelo à direção perpendicular do depósito formado nesta amostra. A partir das imagens RHEED, concluímos que a camada de Fe é depositada com o plano (001) paralelo à superfície da amostra, facilitando assim a magnetização perpendicular.

As curvas de magnetização AGFM mostraram que esta amostra possui o eixo de fácil magnetização perpendicular a sua superfície, com uma razão  $M_R/M_S$  de 0,85. Isto indica que a texturização da camada de Fe sobre o GaAs é realmente favorável a esta configuração da magnetização. As medidas de eletroluminescência sem a aplicação de um campo magnético externo resultaram numa polarização da luz de 3,5%, o que indica uma polarização em spin da corrente injetada no poço quântico de aproximadamente 7,0%. Ou seja, além de todo o eletrodo injetor possuir magnetização perpendicular ao plano, a interface eletrodo injetor/barreira túnel, neste caso, a interface Fe / MgO também possui magnetização perpendicular. Esse fator é primordial conforme discutimos anteriormente para o funcionamento do dispositivo.

Desta forma, o resultado de polarização da luz da amostra com uma fina camada de Fe mostra a que o objetivo principal deste trabalho foi alcançado. Demonstrar a viabilidade da fabricação de um dispositivo Spin-LED (com margem para a aplicação direta em um dispositivo VCSEL) cuja operação dispense a necessidade de aplicação de um campo magnético externo. Além disso, um breve estudo sobre as propriedades de domínios magnéticos de multicamadas Co/Pt, bem como, sobre o acoplamento entre as camadas de Co foi realizado.

Vários trabalhos futuros podem surgir como continuação deste trabalho de doutorado. Um deles é estudar a origem da magnetização perpendicular na interface Fe/MgO observada na última amostra estudada. Um trabalho está sendo feito na *Unité Mixte de Physique CNRS/Thales*, com a minha participação, com o objetivo de se analisar a hipótese de forte anisotropia de superfície na interface Fe/MgO, induzida pela hibridização dos orbitais das duas camadas.

Outro trabalho a ser explorado é a deposição de multicamadas CoFeB/Pt sobre a barreira túnel de MgO, fazendo a primeira camada de CoFeB à 300°C, assim como o MgO. Por ser um material amorfo, a camada de CoFeB pode ser depositada diretamente sobre o MgO, protegendo-a durante o seu resfriamento, da mesma forma que a camada de Fe

utilizada anteriormente. Desta forma, teremos um material ferromagnético depositado diretamente sobre a barreira túnel, como desejado, ao mesmo tempo em que podemos considerar a amostra formada pelo sistema CoFeB/Pt somente, sem a utilização de uma camada buffer.

Uma via a ser explorada, mas que requer muito mais tempo de estudo e trabalho, é a utilização de diodos à base de GaAs, mas com texturização (111), a fim de propiciar o eixo de fácil magnetização das multicamadas a ser perpendicular ao plano. Apesar de a fabricação do eletrodo ferromagnético injetor não ser difícil sobre uma superfície com esta texturização, existe todo um desenvolvimento que deve ser feito sobre diodos com esta texturização, bem como, o mecanismo de tunelamento em uma camada de MgO (111).

Ao término desse trabalho cabe salientar três aspectos. O primeiro, é que o desenvolvimento e otimização de multicamadas exibindo anisotropia magnética perpendicular com integração a uma heteroestrutura emissora de luz que viabiliza a fabricação de protótipos dispositivos Spin-LED representa um grande sucesso dentro de uma plataforma de alta tecnologia como a *Unité Mixte de Physique* CNRS/Thales. Os resultados obtidos em diversas etapas do trabalho possibilitaram o desenvolvimento de diversos outros estudos, alguns deles já em andamento. O segundo, é que do ponto de vista do projeto científico desenvolvido com o apoio do programa CAPES-COFECUB todos os objetivos foram plenamente alcançados. O terceiro, é que um excelente exemplo de uma bem sucedida parceria universidade-empresa com geração de produto de alta tecnologia foi concretizado.

# Referências

1. Wolf, S.A., et al., *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science, 2001. **294**(5546): p. 1488-1495.
2. Wolf, S.A., A.Y. Chtchelkanova, and D.M. Treger, *Spintronics: A retrospective and perspective*. IBM Journal of Research and Development, 2006. **50**(1): p. 101-110.
3. Chappert, C., A. Fert, and F.N. Van Dau, *The emergence of spin electronics in data storage*. Nat Mater, 2007. **6**(11): p. 813-823.
4. Baibich, M.N., et al., *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*. Physical Review Letters, 1988. **61**(21): p. 2472.
5. Binasch, G., et al., *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*. Physical Review B, 1989. **39**(7): p. 4828.
6. Fert, A., *Nobel Lecture: Origin, development, and future of spintronics*. Reviews of Modern Physics, 2008. **80**(4): p. 1517.
7. Mott, N.F., *Electrons in transition metals*. Advances in Physics, 1964. **13**(51): p. 325 - 422.
8. Fert, A. and I.A. Campbell, *Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1976. **6**(5): p. 849.
9. Mills, D.L. and J.A.C. Bland, eds. *Nanomagnetism: Ultrathin Films, Multilayers and Nanostructures*. 2006, Elsevier: Amsterdam.
10. Tumanski, S., *Thin Film Magnetoresistive Sensors*, ed. B.E. Jones and J. Spillman, W. B. 2001, London: Institute of Physics Publishing.
11. Dieny, B., et al., *Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers*. Physical Review B, 1991. **43**(1): p. 1297.
12. Rezende, S.M., et al., *Mode Locking of Spin Waves Excited by Direct Currents in Microwave Nano-oscillators*. Physical Review Letters, 2007. **98**(8): p. 087202.
13. Rezende, S.M., *Quantum coherence in spin-torque nano-oscillators*. Physical Review B, 2010. **81**(9): p. 092401.
14. Boulle, O., et al., *Shaped angular dependence of the spin-transfer torque and microwave generation without magnetic field*. Nat Phys, 2007. **3**(7): p. 492-497.
15. Ball, P., *Material witness: Carbon tailoring*. Nat Mater, 2011. **10**(2): p. 86-86.
16. Bibes, M. and A. Barthelemy, *Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory*. Nat Mater, 2008. **7**(6): p. 425-426.
17. Jonker, B.T., *Progress toward electrical injection of spin-polarized electrons into semiconductors*. Proceedings of the IEEE, 2003. **91**(5): p. 727-740.
18. Hagele, D., et al., *Spin transport in GaAs*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(11): p. 1580-1582.
19. Supriyo, D. and D. Biswajit, *Electronic analog of the electro-optic modulator*. Applied Physics Letters, 1990. **56**(7): p. 665-667.
20. van Son, P.C., H. van Kempen, and P. Wyder, *Boundary Resistance of the Ferromagnetic-Nonferromagnetic Metal Interface*. Physical Review Letters, 1987. **58**(21): p. 2271.
21. Valet, T. and A. Fert, *Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers*. Physical Review B, 1993. **48**(10): p. 7099.
22. Johnson, M. and R.H. Silsbee, *Ferromagnet-Nonferromagnet Interface Resistance*. Physical Review Letters, 1988. **60**(4): p. 377.

23. Fert, A., et al., *Semiconductors Between Spin-Polarized Sources and Drains*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 2007. **54**(5): p. 921-932.
24. Schmidt, G., et al., *Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor*. Physical Review B, 2000. **62**(8): p. R4790.
25. Rashba, E.I., *Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem*. Physical Review B, 2000. **62**(24): p. R16267.
26. Fert, A. and H. Jaffrès, *Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor*. Physical Review B, 2001. **64**(18): p. 184420.
27. Slonczewski, J.C., *Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier*. Physical Review B, 1989. **39**(10): p. 6995.
28. Julliere, M., *Tunneling between ferromagnetic films*. Physics Letters A, 1975. **54**(3): p. 225-226.
29. Moodera, J.S., et al., *Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions*. Physical Review Letters, 1995. **74**(16): p. 3273.
30. Miyazaki, T. and N. Tezuka, *Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995. **139**(3): p. L231-L234.
31. Yuasa, S. and D.D. Jayaprawira, *Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(0 0 1) barrier*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(21): p. R337.
32. Erve, O.M.J.v.t., et al., *Comparison of Fe/Schottky and Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/tunnel barrier contacts for electrical spin injection into GaAs*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(21): p. 4334-4336.
33. Lu, Y., et al., *MgO thickness dependence of spin injection efficiency in spin-light emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(15): p. 152102.
34. Hanbicki, A.T., et al., *Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(7): p. 1240-1242.
35. Lampel, G., *Nuclear Dynamic Polarization by Optical Electronic Saturation and Optical Pumping in Semiconductors*. Physical Review Letters, 1968. **20**(10): p. 491.
36. Hermann, C., G. Lampel, and V.I. Safarov, *Optical pumping in semiconductors*. Ann. Phys. Fr., 1985. **10**(6): p. 1117-1138.
37. Jonker, B.T., et al., *Electrical spin-injection into silicon from a ferromagnetic metal/tunnel barrier contact*. Nat Phys, 2007. **3**(8): p. 542-546.
38. Jonker, B.T., *Polarized optical emission due to decay or recombination of spin-polarized injected carriers*, Patente, 1999: United States.
39. Meier, F. and Zakharchenya, *Optical Orientation*. 1984, Amsterdam: North-Holland.
40. Chikazumi, S., *Physics of Ferromagnetism*. 1997, Oxford: Clarendon Press.
41. Bruno, P., *Anisotropie magnétique et hysteresis du cobalt à l'échelle du plan atomique: theorie et experience*. 1989, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay: Orsay.
42. Bloemen, P.J.H., *Metallic Multilayers: Experimental investigation of magnetic anisotropy and magnetic interlayer coupling*. 1993, Technische Universiteit Eindhoven: Eindhoven.
43. van Vleck, J.H., *On the Anisotropy of Cubic Ferromagnetic Crystals*. Physical Review, 1937. **52**(11): p. 1178.
44. Chen, C.-W., *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. 1986, New York: Dover Publications.
45. White, R.M., *Quantum Theory of Magnetism*, ed. M. Cardona, P. Fulde, and H.-J. Queisser. 1983, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
46. Néel, L., *Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation*. Journal de Physique et le Radium, 1954. **15**: p. 225-239.

47. Gradmann, U. and J. Müller, *Flat Ferromagnetic, Epitaxial 48Ni/52Fe(111) Films of few Atomic Layers*. physica status solidi (b), 1968. **27**(1): p. 313-324.
48. Johnson, M.T. and et al., *Magnetic anisotropy in metallic multilayers*. Reports on Progress in Physics, 1996. **59**(11): p. 1409.
49. den Broeder, F.J.A., W. Hoving, and P.J.H. Bloemen, *Magnetic anisotropy of multilayers*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1991. **93**: p. 562-570.
50. Canedy, C.L., X.W. Li, and G. Xiao, *Large magnetic moment enhancement and extraordinary Hall effect in Co/Pt superlattices*. Physical Review B, 2000. **62**(1): p. 508.
51. Carcia, P.F., A.D. Meinhaldt, and A. Suna, *Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures*. Applied Physics Letters, 1985. **47**(2): p. 178-180.
52. Carcia, P.F., *Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co and Pt/Co thin-film layered structures*. Journal of Applied Physics, 1988. **63**(10): p. 5066-5073.
53. den Broeder, F.J.A., et al., *Perpendicular Magnetic Anisotropy of Co-Au Multilayers Induced by Interface Sharpening*. Physical Review Letters, 1988. **60**(26): p. 2769.
54. Sakurai, M., T. Takahata, and I. Moritani, *Magnetic and Magneto-Optical Properties of Co/Ru Multilayers*. Journal of the Magnetism Society of Japan, 1991. **15**(2): p. 411-414.
55. Daalderop, G.H.O., P.J. Kelly, and F.J.A. den Broeder, *Prediction and confirmation of perpendicular magnetic anisotropy in Co/Ni multilayers*. Physical Review Letters, 1992. **68**(5): p. 682.
56. Broeder, F.J.A.d., et al., *Co/Ni multilayers with perpendicular magnetic anisotropy: Kerr effect and thermomagnetic writing*. Applied Physics Letters, 1992. **61**(12): p. 1468-1470.
57. Daalderop, G.H.O., P.J. Kelly, and M.F.H. Schuurmans, *Magnetic anisotropy of a free-standing Co monolayer and of multilayers which contain Co monolayers*. Physical Review B, 1994. **50**(14): p. 9989.
58. Stöhr, J., *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1995. **75**: p. 253-272.
59. Bruno, P., *Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers*. Physical Review B, 1989. **39**(1): p. 865.
60. Stöhr, J., *Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. **200**(1-3): p. 470-497.
61. Daalderop, G.H.O., P.J. Kelly, and M.F.H. Schuurmans, *First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of iron, cobalt, and nickel*. Physical Review B, 1990. **41**(17): p. 11919.
62. Weller, D., et al., *Orbital magnetic moments of Co in multilayers with perpendicular magnetic anisotropy*. Physical Review B, 1994. **49**(18): p. 12888.
63. Wang, D.-s., R. Wu, and A.J. Freeman, *Magnetocrystalline anisotropy of interfaces: first-principles theory for Co-Cu interface and interpretation by an effective ligand interaction model*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1994. **129**(2-3): p. 237-258.
64. Jonker, B.T., et al., *Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure*. Physical Review B, 2000. **62**(12): p. 8180.
65. Liu, B.L., et al., *Spin injection probed by combined optical and electrical techniques in spin-LED*. physica status solidi (c), 2004. **1**(3): p. 475-478.
66. Fiederling, R., et al., *Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode*. Nature, 1999. **402**(6763): p. 787-790.
67. Ohno, Y., et al., *Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure*. Nature, 1999. **402**(6763): p. 790-792.

68. Jiang, X., et al., *Highly Spin-Polarized Room-Temperature Tunnel Injector for Semiconductor Spintronics using MgO(100)*. Physical Review Letters, 2005. **94**(5): p. 056601.
69. Zhu, H.J., et al., *Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs*. Physical Review Letters, 2001. **87**(1): p. 016601.
70. Gerhardt, N.C., et al., *Spin injection light-emitting diode with vertically magnetized ferromagnetic metal contacts*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(7): p. 073907.
71. Hovel, S., et al., *Room temperature electrical spin injection in remanence*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(2): p. 021117.
72. Hallstein, S., et al., *Manifestation of coherent spin precession in stimulated semiconductor emission dynamics*. Physical Review B, 1997. **56**(12): p. R7076.
73. Ando, H., T. Sogawa, and H. Gotoh, *Photon-spin controlled lasing oscillation in surface-emitting lasers*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(5): p. 566-568.
74. Rudolph, J., et al., *Laser threshold reduction in a spintronic device*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(25): p. 4516-4518.
75. Holub, M., et al., *Electrically injected spin-polarized vertical-cavity surface-emitting lasers*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(9): p. 091108.
76. Holub, M., et al., *Electrical Spin Injection and Threshold Reduction in a Semiconductor Laser*. Physical Review Letters, 2007. **98**(14): p. 146603.
77. Basu, D., D. Saha, and P. Bhattacharya, *Optical Polarization Modulation and Gain Anisotropy in an Electrically Injected Spin Laser*. Physical Review Letters, 2009. **102**(9): p. 093904.
78. Manasterski, C., *La Pulvérisation Cathodique Industrielle*. 2005, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
79. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films*. 2001, San Diego: Academic Press.
80. Chapman, B., *Glow Discharge Process: sputtering and plasma etching*. 1980, United States of America: John Wiley and Sons.
81. Wasa, K., M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Films Materials Technology: sputtering of compound materials*. 2004, United States of America: William Andrew and Springer-Verlag.
82. O'Brien, K.C. and D. Reasenberg, *Alternating force magnetometer*. 1975: United States of America.
83. Roos, W., et al., *High sensitivity vibrating reed magnetometer*. Review of Scientific Instruments, 1980. **51**(5): p. 612-613.
84. Zijlstra, H., *A Vibrating Reed Magnetometer for Microscopic Particles*. Review of Scientific Instruments, 1970. **41**(8): p. 1241-1243.
85. Gramm, K. and et al., *SQUID Magnetometer for Magnetization Measurements*. Physica Scripta, 1976. **13**(2): p. 93.
86. Jurca, H.F., *Fabricação e Caracterização de Nanoaglomerados Magnéticos sobre Superfícies Auto-Estruturadas de Alumina Anodizada*. 2005, Universidade Federal do Paraná: Curitiba.
87. Mosca, D.H., ed. *1a. Escola Nanomundo de Curitiba*. 2010, Imprensa da Universidade Federal do Paraná: Curitiba.
88. Braun, W., *Applied RHEED: reflection high energy electron diffraction during crystal growth* Springer Tracts in Modern Physics. 1999, Berlin: Springer-Verlag.
89. Herman, M.A. and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy: fundamentals and current status*. 1996: Springer.
90. Lombez, L., *Injection optique et injection électrique de spin dans des nanostructures semiconductrices*. 2007, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse: Toulouse.
91. Moritz, J. and et al., *Orange peel coupling in multilayers with perpendicular magnetic anisotropy: Application to (Co/Pt)-based exchange-biased spin-valves*. EPL (Europhysics Letters), 2004. **65**(1): p. 123.



92. Draaisma, H.J.G., W.J.M. de Jonge, and F.J.A. den Broeder, *Magnetic interface anisotropy in Pd/Co and Pd/Fe multilayers*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1987. **66**(3): p. 351-355.
93. Jin-Hong, K. and S. Sung-Chul, *Interface roughness effects on the surface anisotropy in Co/Pt multilayer films*. Journal of Applied Physics, 1996. **80**(5): p. 3121-3123.
94. Patrick, B., *Dipolar magnetic surface anisotropy in ferromagnetic thin films with interfacial roughness*. Journal of Applied Physics, 1988. **64**(6): p. 3153-3156.
95. den Broeder, F.J.A., et al., *Co/Ni multilayers with perpendicular magnetic anisotropy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1993. **126**(1-3): p. 563-568.
96. Majkrzak, C.F., et al., *Observation of a Magnetic Antiphase Domain Structure with Long-Range Order in a Synthetic Gd-Y Superlattice*. Physical Review Letters, 1986. **56**(25): p. 2700.
97. Carbone, C. and S.F. Alvarado, *Antiparallel coupling between Fe layers separated by a Cr interlayer: Dependence of the magnetization on the film thickness*. Physical Review B, 1987. **36**(4): p. 2433.
98. Gr mberg, P., et al., *Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers*. Physical Review Letters, 1986. **57**(19): p. 2442.
99. Parkin, S.S.P., N. More, and K.P. Roche, *Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr*. Physical Review Letters, 1990. **64**(19): p. 2304.
100. Mosca, D.H., et al., *Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1991. **94**(1-2): p. L1-L5.
101. Bland, J.A.C. and B. Heinrich, eds. *Ultrathin Magnetic Structures*. 2004, Springer.
102. Yafet, Y., *RKKY interactions across yttrium layers in Gd-Y superlattices*. Journal of Applied Physics, 1987. **61**(8): p. 4058-4060.
103. Coehoorn, R., *Period of oscillatory exchange interactions in Co/Cu and Fe/Cu multilayer systems*. Physical Review B, 1991. **44**(17): p. 9331.
104. Bruno, P. and C. Chappert, *Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling*. Physical Review B, 1992. **46**(1): p. 261.
105. Grolier, V., et al., *Unambiguous evidence of oscillatory magnetic coupling between Co layers in ultrahigh vacuum grown Co/Au(111)/Co trilayers*. Physical Review Letters, 1993. **71**(18): p. 3023.
106. Hellwig, O., et al., *A new phase diagram for layered antiferromagnetic films*. Nat Mater, 2003. **2**(2): p. 112-116.
107. Knepper, J.W. and F.Y. Yang, *Oscillatory interlayer coupling in Co/Pt multilayers with perpendicular anisotropy*. Physical Review B, 2005. **71**(22): p. 224403.
108. Hellwig, O., et al., *Domain structure and magnetization reversal of antiferromagnetically coupled perpendicular anisotropy films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. **319**(1-2): p. 13-55.
109. Liu, Z.Y., et al., *Antiferromagnetic interlayer coupling in Pt/Co multilayers with perpendicular anisotropy*. Physical Review B, 2009. **79**(2): p. 024427.
110. Kronm ller, H. and S. Parkin, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. 2007: Wiley Interscience.
111. Ferrer, S., et al., *Surface x-ray diffraction from Co/Pt(111) ultrathin films and alloys: Structure and magnetism*. Physical Review B, 1997. **56**(15): p. 9848.
112. Schutz, G., et al., *Distribution of magnetic moments in Co/Pt and Co/Pt/Ir/Pt multilayers detected by magnetic x-ray absorption*. Journal of Applied Physics, 1993. **73**(10): p. 6430-6432.
113. Kittel, C., *Physical Theory of Ferromagnetic Domains*. Reviews of Modern Physics, 1949. **21**(4): p. 541.

114. Herbert, C. and M.J. Richard, *Dynamics of Magnetic Bubble Domains with an Application to Wall Mobilities*. Journal of Applied Physics, 1971. **42**(5): p. 1977-1982.
115. Thiele, A.A., *Theory of the Static Stability of Cylindrical Domains in Uniaxial Platelets*. Journal of Applied Physics, 1970. **41**(3): p. 1139-1145.
116. Baltz, V., et al., *Magnetic domain replication in interacting bilayers with out-of-plane anisotropy: Application to Co/Pt multilayers*. Physical Review B, 2007. **75**(1): p. 014406.
117. Sbiaa, R., et al., *Effect of magnetostatic energy on domain structure and magnetization reversal in (Co/Pd) multilayers*. Journal of Applied Physics, 2009. **107**(10): p. 103901.
118. Shinji, Y., et al., *Characterization of growth and crystallization processes in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junction structure by reflective high-energy electron diffraction*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(24): p. 242503.
119. Paluskar, P.V., et al., *Spin Tunneling in Junctions with Disordered Ferromagnets*. Physical Review Letters, 2008. **100**(5): p. 057205.
120. David, D.D., et al., *230% room-temperature magnetoresistance in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(9): p. 092502.
121. Fowley, C., et al., *Perpendicular Magnetic Anisotropy in CoFeB/Pd Bilayers*. Magnetism, IEEE Transactions on, 2010. **46**(6): p. 2116-2118.
122. Jung, J.H., S.H. Lim, and S.R. Lee, *Strong perpendicular magnetic anisotropy in thick CoFeB films sandwiched by Pd and MgO layers*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(4): p. 042503.
123. Tadisina, Z.R., et al., *Perpendicular magnetic tunnel junctions using Co-based multilayers*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(9): p. 09C703.
124. Yakata, S., et al., *Influence of perpendicular magnetic anisotropy on spin-transfer switching current in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(7): p. 07D131.
125. Mizunuma, K., et al., *MgO barrier-perpendicular magnetic tunnel junctions with CoFe/Pd multilayers and ferromagnetic insertion layers*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(23): p. 232516.
126. Manago, T. and H. Akinaga, *Spin-polarized light-emitting diode using metal/insulator/semiconductor structures*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(4): p. 694-696.
127. Dexin, W., et al., *70% TMR at room temperature for SDT sandwich junctions with CoFeB as free and reference Layers*. Magnetism, IEEE Transactions on, 2004. **40**(4): p. 2269-2271.
128. Parkin, S.S.P., et al., *Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers*. Nat Mater, 2004. **3**(12): p. 862-867.
129. Shinji, Y., et al., *Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co(001) electrodes*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(4): p. 042505.
130. Butler, W.H., et al., *Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches*. Physical Review B, 2001. **63**(5): p. 054416.
131. Zhang, X.G. and W.H. Butler, *Large magnetoresistance in bcc Co/MgO/Co and FeCo/MgO/FeCo tunnel junctions*. Physical Review B, 2004. **70**(17): p. 172407.
132. Wang, R., et al., *Increase in spin injection efficiency of a CoFe/MgO(100) tunnel spin injector with thermal annealing*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(5): p. 052901.
133. Takashi, M., S. Asawin, and A. Hiro, *Growth condition dependence of spin-polarized electroluminescence in Fe/MgO/light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(8): p. 083914.
134. Bell, G.R., et al., *Nanoscale effects of arsenic kinetics on GaAs(001)-(2x4) homoepitaxy*. Surface Science, 1999. **423**(2-3): p. L280-L284.

135. Tarsa, E.J., et al., *Growth and characterization of (111) and (001) oriented MgO films on (001) GaAs*. Journal of Applied Physics, 1993. **73**(7): p. 3276-3283.
136. le Breton, J.-C., *Barrières tunnel épitaxiées de MgO sur GaAs (001): croissance, propriétés électroniques et électriques*. 2007, Université de Rennes I: Rennes.
137. Sze, S.M. and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. 2007, New Jersey: John Wiley and Sons.
138. de Person, P., *Jonctions tunnel à aimantation perpendiculaire: croissance, caractérisations structurales; phénomènes de couplage, magnéto-transport; extension aux hétérostructures pour l'injection de spins dans les semiconducteurs III-V*. 2007, Université Joseph-Fourier: Grenoble.
139. Okamoto, S., et al., *Chemical-order-dependent magnetic anisotropy and exchange stiffness constant of FePt (001) epitaxial films*. Physical Review B, 2002. **66**(2): p. 024413.
140. Daalderop, G.H.O., P.J. Kelly, and M.F.H. Schuurmans, *Magnetocrystalline anisotropy and orbital moments in transition-metal compounds*. Physical Review B, 1991. **44**(21): p. 12054.
141. Adelman, C., et al., *Spin injection from perpendicular magnetized ferromagnetic delta-MnGa into (Al,Ga)As heterostructures*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(11): p. 112511.
142. Truong, V.G., et al., *High speed pulsed electrical spin injection in spin-light emitting diode*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(14): p. 141109.
143. Salis, G., et al., *Temperature independence of the spin-injection efficiency of a MgO-based tunnel spin injector*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(26): p. 262503.
144. Kikkawa, J.M. and D.D. Awschalom, *Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide*. Nature, 1999. **397**(6715): p. 139-141.
145. Ikeda, S., et al., *A perpendicular-anisotropy CoFeB-MgO magnetic tunnel junction*. Nat Mater, 2010. **9**(9): p. 721-724.
146. Shimabukuro, R., et al., *Electric field effects on magnetocrystalline anisotropy in ferromagnetic Fe monolayers*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2010. **42**(4): p. 1014-1017.

# Apêndice I

## Artigo Submetido

- Artigo submetido à revista PRB (primeira versão):

### Study of Co/Pt(111) Perpendicular Magnets for Circularly-Polarized Light Emission in III-V Spin-LEDs in Remanence.

J. Zarpellon<sup>1,2</sup>, C. Deranlot, K. Bouzehouane, H. Jaffrès, J. M. George,<sup>1</sup> D. H. Mosca,<sup>2</sup> V. Rouget, S. Enouz-Vedrenne,<sup>3</sup> A. Lemaitre,<sup>4</sup> and Quang Ha Duong, P. Renucci, X. Marie<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Unité Mixte de Physique CNRS-Thales, Campus de Polytechnique,  
1, Av. Augustin Fresnel and Université Paris-Sud 91405, Orsay, France

<sup>2</sup>Laboratório de Nanoestruturas para sensores, Universidade Federal do Paraná,  
Centro Politécnico, Caixa Postal 19091, 81531-990 Curitiba, Brasil

<sup>3</sup>Thales Research & Technology, 1 Avenue Augustin Fresnel, 91767 Palaiseau, France

<sup>4</sup>Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

<sup>5</sup>Université de Toulouse, INSA-CNRS-UPS, LPCNO,  
135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France

(Dated: January 6, 2011)

We present a detailed study of magnetic properties of Co/Pt(111) multilayers grown by sputtering in terms of perpendicular magnetic anisotropy, interface anisotropy, domain size and possible magnetic interlayer coupling mediated through Pt. These structures are dedicated to optical detection in remanence of electrically injected spin currents due to the high magnetic polarizability of Pt close to the  $5d^9$  electronic open shell configuration. The particular [Co (0.6 nm)/Pt (1 nm)]<sub>4,5</sub> multilayers composed of 4 or 5 bilayers of Co/Pt are grown onto a thin MgO(001) tunnel barrier deposited on a Spin Light Emitting Diode structure (spin-LED) so as to provide a polarized-light emission in the near infrared spectra in remanence. The first attempts give a small 1.5% light polarization at low temperature for samples composed of a 0.4 nm thin Pt buffer layer between MgO and the Co/Pt superlattice whereas no polarization is evidenced for a 0.6 nm thick Pt intermediate layer. This may emphasize the reduced length of the wavefunction tunneling branching within the localized  $3d$  shell in the ferromagnetic injector and the relative reduced magnetic polarization in the inner atomic Pt planes. A partial light polarization is recovered (3.5%) at low temperature when a thin 0.3 nm Fe layer is inserted between MgO and the thin Pt spacer surely induced by the interlayer coupling between Fe and the (Co/Pt) system through Pt.

PACS numbers: 73.21.1c;72.25.Dc;78.60.Fi

## INTRODUCTION

Spintronics is a science that promotes the use of the charge and spin of carriers to implement additional functionalities in electronic devices [1, 2]. In the area of semiconductors, spintronics becomes an alternate solution to standard electronics technology known to reach physical limitations in the very next future [3]. This explains the tremendously grow of spintronics with hybrid metal/semiconductor structure for the past ten years, once the problem of impedance mismatch [4] was proposed to be solved by the use of an interface resistance typically played by a tunneling barrier [5, 6]. Various experiments have been performed to detect, by electrical and optical means, a spin-polarized current electrically generated from a ferromagnetic source into III-V semiconductors through  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [7–9], MgO [10–13] and GaO [14] as well as into Si through  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15–18] and  $\text{SiO}_2$  tunnel barriers [19, 20].

Among the latest experiments, the transformation of a spin-polarized electron current into a left or right handed circularly polarized light in spin-Light Emitting Diode (spin-LED) devices [7, 9–14, 16, 19, 21] reveals itself as one of the most striking physical phenomena. However, electric dipolar selection rules operating in a quan-

tum well [22] (QW) embedded in spin-LEDs require spin injection with out-of plane magnetization. In most experiments, where the magnetization is confined in-plane by magnetostatic interactions, perpendicular magnetization is reached by the application of a large magnetic field, of the order of 1T or more, along the quantization axis. Up to now, very few experiments have been performed on tailored ferromagnetic/semiconductor heterostructures in the remanent state presenting a spontaneous out-of-plane magnetization. This property can be provided by  $3d/4d$  or  $3d/5d$  ordered alloys in the fcc  $\text{L}_{10}$  cubic phase presenting alternate planes of magnetic and non-magnetic atoms like in CoPt(001) [23, 24], FePt(001) [25], FePd(001) [27] compounds or in  $3d/4d$  or  $3d/5d$  superlattices like the case of Co/Pd(111) [28–31] or Co/Pt(111) [30, 32–34]. With spin-LEDs integrating out-of-plane magnetic media, Sinsarp *et al.* [35] obtained 1.5% as a lower estimate of the helicity of the light emitted at remanence at room temperature with a FePt/MgO spin injector. Hovel *et al.* [12] have recently demonstrated a spin injection efficiency of about 3% at remanence using mixed  $3d/4f$  transition metal/rare earth (Fe/Tb) media. Recent experiments led on Si devices using (Co/Pt)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  spin injector [16] show up clear hysteric cycles of 1.2% amplitude.



In this paper, we present a study of Co/Pt(111) superlattices grown on SiO<sub>2</sub> and on a MgO tunnel barrier with a thin Pt buffer dedicated to spin injection experiments into III-V semiconductors. We will first focus on magnetic properties on (Co/Pt) systems in terms of magnetic anisotropy [32, 34] and hybridization between 3d Co and 5d Pt orbitals [33], domain architecture and possible interlayer exchange coupling (IEC) mediated by Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interactions in these superlattices like claimed in several recent papers [36–38]. In a second part, we will present the results of spin injection obtained on AlGaAs/GaAs spin-LED before discussing the consequences to integrate them for practical lasing operation in half-VECSEL devices [39]. Throughout this paper, we will particularly focus on [Co(0.6 nm)/Pt(*t* nm)]<sub>4,5</sub> (111)-oriented superlattices, where the subscript stands for the number of bilayers in the structure, and whose the total thickness is limited to allow optical transmission in the near infrared.

#### SAMPLES, CHEMICAL ORDER AND MAGNETIC PROPERTIES

Co/Pt(111) multilayers were grown at room-temperature using a magnetron sputtering system (PLASSYS-MP900S) with a base pressure of about  $5 \times 10^{-8}$  mbar on two different templates. Firstly, a series (*A*) of samples was fabricated on thermally oxidized Si(001) wafer, with a 20 nm thick Pt buffer layer, and of nominal structure: SiO<sub>2</sub>//Pt(20 nm)/[Co (0.6 nm)/Pt(*X* nm)]<sub>5</sub>/Au (10 nm), with *X* varying from 0.4 to 2.6 nm. Secondly, a series (*B*) of samples dedicated to spin injection and optical detection experiments was synthesized onto a 2.6 nm thin MgO tunnel barrier deposited onto a AlGaAs/GaAs *n-i-p* diode with a thin Pt buffer layer. It then consists of a spin tunnel injector of the form MgO(2.6 nm)/Pt(*X*<sub>Pt</sub> nm)/[Co(0.6 nm)/Pt(1.0 nm)]<sub>4</sub>/Pt(3 nm), with *X*<sub>Pt</sub> = 0.4 and 0.6 nm. Finally, a third sample (*C*), characterized by the same sequence as samples *B* except that a thin 0.3 nm Fe film (typically two atomic planes) grown at 350°C is now inserted between the MgO barrier and a 0.6 nm thick Pt interlayer spacer. A respective 10 nm and 3 nm thick capping layer of Au and Pt were used to prevent oxidization in each case. The following magnetic measurements of the magnetic multilayers were performed using an alternate gradient force magnetometer (AGFM), cross-checked by SQUID (superconductor quantum interference device) at room temperature, and complementary studies were made with magnetic force microscopy (MFM) imaging. Transmission electron microscopy (TEM) analyses were used to investigate crystalline structure and chemical modulation. Concerning spin-LEDs, devices have the following structure sequence: *p*-GaAs :

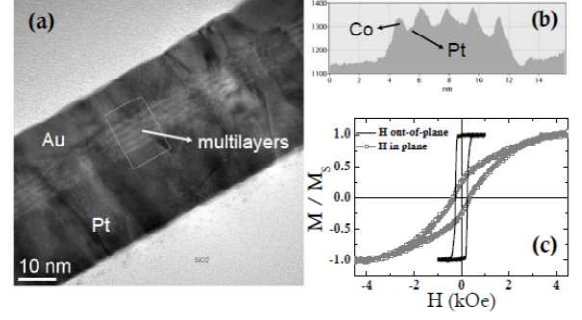


FIG. 1: (color online) (a) Cross-sectional TEM image of sample SiO<sub>2</sub>//Pt (20 nm)/[Co (0.6 nm)/Pt (1.0 nm)]<sub>5</sub>/Au (10 nm). (b) electron intensity profile obtained from selected area shown in (a), revealing the stacking of alternate Co (peak) and Pt (valley) layers (c) AGFM hysteresis loops for the same sample with magnetic field applied respectively in the out-of-plane and in-plane directions.

(001) substrate  $p = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  /  $p\text{-Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{As-Be}$   $p = 1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (500 nm)/undoped Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>As (50 nm)/undoped GaAs quantum well (10 nm)/undoped Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>As (50 nm)/*n*-Al<sub>0.08</sub>Ga<sub>0.92</sub>As (50 nm)-Si ( $n = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). The surface was passivated with arsenic in the MBE chamber and then transferred in air into a magnetron sputtering system to grow the (Co/Pt)/MgO spin injector. Details of the preparation can be found elsewhere in the same kind of samples with tunnel injector [11].

We present in Fig. 1(a) a cross-sectional TEM image of the SiO<sub>2</sub>//Pt (20 nm)/[Co (0.6 nm)/Pt (1.0 nm)]<sub>5</sub>/Au (10 nm) sample. The TEM image reveals the SiO<sub>2</sub> substrate with a 20 nm thick Pt buffer layer and Co/Pt multilayer formed by five well chemically defined bilayers covered by a 10 nm thick Au capping layer as shown by the electron intensity profile. Fig. 1(b) obtained from a selected area of Fig. 1(a) lightens the *Z*-contrast between Co (peak) and Pt (valley) intensities due to the difference of electronic densities of these two atomic species. This evidences a clear chemical modulation. Consequently, as the Pt thickness increases above 0.4 nm (not shown), a well-defined chemical modulation appears within the (Co/Pt) superlattice. This particular (Co/Pt) sample exhibits a strong perpendicular magnetic anisotropy (PMA) like as indicated by the out-of-plane hysteresis cycle, displayed on Fig. 1(c) and characterized by a coercive field of about 250 Oe for 1 nm Pt thickness. In contrast, the AGFM hysteresis loops measured with the magnetic field applied in the film plane [Fig. 1(c)] highlights a gradual rotation of the magnetization towards the in-plane direction up to a saturation field  $H_S$  close to 3 kOe. The latter quantity reveals the strength of the effective anisotropy field  $H_{an}$ . These measurements indicate an in-plane magnetic hard



axis and a strong PMA whose origin lies in the presence of a large interfacial anisotropy energy term  $K_S$  at each (Co/Pt) interface. After minimization of the overall free energy density, the saturation field along the hard axis writes  $H_S \approx \frac{4K_S^{(Co/Pt)}}{t_{Co}M_S^{Co}} - 4\pi M_S^{Co}$  [40] where  $M_S^{Co}$  and  $t_{Co}$  are respectively the magnetization at saturation and the thickness of the Co layer in a single (Co/Pt) bilayer. This roughly gives  $K_S^{(Co/Pt)} = 0.46$  erg.cm<sup>-2</sup> or equivalently  $K_S^{(Co/Pt)} = 0.46$  mJ.m<sup>-2</sup>. This anisotropy value for (Co/Pt) is in excellent agreement with recent experimental data obtained on a Co(111) monolayer on Pt [41] as well as with first-principles electronic structure calculations using Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green's function method using the local spin density approximation (LSDA) approximation developed in the same paper. It gives an interfacial anisotropy approaching 0.44 erg.cm<sup>-2</sup> for Co/Pt(111) *i.e.* 0.15 meV/Co atom in the hcp or fcc(111) structure. In the same vein, very recent tight-binding calculations allow to recover 0.15 meV/Co atom for a perfect epitaxial layer-by-layer (Co/Pt) growth [43]. The aforementioned value of the magnetic anisotropy energy (MAE) appears somehow smaller than the one of 0.69 meV/Co atom given by density functional theory (DFT) techniques [42]. Note that the experimental MAE for CoPt in L1<sub>0</sub> phase appears to be stronger, of the order of 1-2 meV/Co atom [23, 24] which is somewhat close to related ab-initio calculations [44-46] led in the 90's. This largest MAE may be due to the highest number of Pt atoms neighboring each Co sites. On the other hand, this surface anisotropy value of 0.42 mJ.m<sup>-2</sup> has the same magnitude than the one reported recently at oxide/metal interface in CoFeB/MgO/CoFeB tunnel junctions [47].

We now address the effect of the Pt thickness on the magnetic properties for samples grown onto a 20 nm Pt buffer (serie A) *i.e.* SiO<sub>2</sub>/Pt(20 nm)/[Co(0.6 nm)/Pt(*X* nm)]<sub>5</sub>/Au (10 nm), with *X* ranging from 0.4 to 2.6 nm. Fig. 2(a) displays the different hysteresis loops acquired at room temperature for a magnetic field applied out-of-plane and corresponding to different Pt thicknesses (*X* lying between 0.2 and 1.4 nm). The squariness of the loop for *X* > 0.4 nm with a  $M_R/M_S$  ratio close to 1 ( $M_R$  is the remanent magnetization and  $M_S$  is the magnetization at saturation) clearly demonstrates the presence of a strong PMA for the whole sample series as *X* > 0.4 nm. We observe the same behavior for *X* > 1.4 nm up to *X* = 2.6 nm (not shown). The hard-like shape of the magnetization hysteresis measured on sample with *X* = 0.2 together with the reduced remanence  $M_R/M_S \approx 0.65$  for *X* = 0.4 nm emphasizes a loss of PMA properties for the thinnest Pt spacer. The same feature occurs for thinnest 0.2 nm Co thickness (not shown). This loss of PMA property probably results from a the discontinuity of the coverage close to one Pt monolayer, at least for *X* = 0.2 – 0.4 nm, leading to

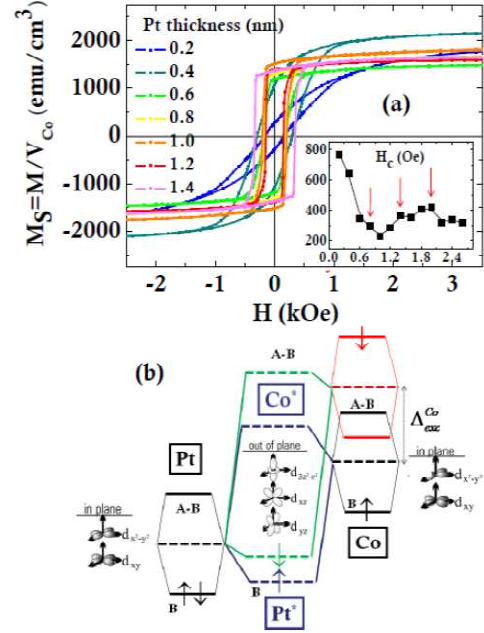


FIG. 2: (color online) (a) Hysteresis loops measured by AGFM at 300 K for an out-of-plane magnetic field for SiO<sub>2</sub>/Pt(20 nm)/[Co(0.6 nm)/Pt(*X* nm)]<sub>5</sub>/Au(10 nm) with *X* = 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 nm. The *X* = 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2 and 2.6 nm samples (not shown) display square hysteresis cycles. Inset: Coercivity  $H_c$  measured *vs.* interlayer Pt thickness. (b) Scheme showing up the hybridization between 3d Co and 5d Pt out-of-plane orbitals leading to strong PMA. The right side displays the bonding (B) and antibonding (AB) spin-polarized Co 3d-bands lying in-plane and split by the exchange parameter  $\Delta_{Co}^{Co}$ . The left side displays the unsplit nonmagnetic Pt 5d-bands lying in-plane. The center orbitals represent the out-of-plane Co\* (AB)-Pt\* (B) hybridized orbitals. It results a magnetic polarization of the lower bonding orbitals of majority Pt character (effective exchange in Pt) yielding a magnetic moment in Pt. This effective exchange interaction can propagate in Pt atoms within the volume due to the magnetic polarizability within Pt.

segregation, interdiffusion and alloying between Co and Pt [48], and finally interfaces that are not well chemically defined at the lengthscale of one or two atomic planes. Like in CoPt<sub>3</sub> in L1<sub>2</sub> cubic phase as model system, such local chemical disorder at interfaces has for effect to destroy PMA and reduce drastically the remaining cubic anisotropy [45]. In the same vein, Tyson *et al.* [49] put forward by x-ray absorption method the rise of PMA in L1<sub>2</sub> CoPt<sub>3</sub> phase by the preferential formation of Co-Co (*resp.* Co-Pt) atomic bonds in the in-plane (*resp.* out-of-plane) plane direction thus leading to same conclusion that disorder kills PMA. Another argument in favor of alloying and disorder in thinnest Co or Pt lay-



ers is an anomalous increase of the magnetic moment at the (Co/Pt) interfaces due to the high magnetic polarizability of  $5d^9$  Pt. We will come back to this point later on.

Fig. 3 display the magnetization at saturation measured by SQUID at room temperature (RT) on samples of series (A) *vs.* the interlayer Pt thickness normalized by the effective volume occupied by Co atoms in the superlattice. We observe in each sample an enhancement of the magnetization compared to the bulk Co ( $14000 \text{ emu.cm}^{-3}$ ) taking into account the lattice parameter of the standard hcp Co. The average value for the thicker Pt spacer ( $X > 0.6 \text{ nm}$ ) roughly equals ( $1750 \text{ emu.cm}^{-3}$ ) in rather close agreement with data of Ref. [40] for Co (0.6 nm)/Pt (X nm) superlattices. It results in an average enhancement of  $350 \text{ emu.cm}^{-3}$  per Co unit volume which results *i)* for one part in the magnetic polarization of Pt and secondly *ii)* in the increase of the magnetic moment of Co itself. As an example, a reasonable total magnetic moment on Pt of the order of  $0.6 \mu_B/\text{atom}$  summed over all inner atomic plane [42, 54–56] gives a magnetization at saturation of about  $160 \text{ emu.cm}^{-3}$  normalized to Co volume. This should be complemented by an increase of the Co moment itself of about  $190 \text{ emu.cm}^{-3}$  (total of  $2 \mu_B/\text{Co atom}$ ). The very large increase of the magnetic moment observed for the thinnest Pt thickness ( $X=0.2\text{--}0.4 \text{ nm}$ ) as high as  $2200 \text{ emu.cm}^{-3}$  may be due to disorder, Pt interdiffusion and alloying at the Co/Pt interfaces as calculated recently by Sipr *et al.* [58]. The origin of the relative modest magnetic moment  $M_S$  measured on the  $X = 0.6 \text{ nm}$  sample ( $1500 \text{ emu.cm}^{-3}$ ) as well as the oscillation behavior of  $M_S$  around its average value ( $1750 \text{ emu.cm}^{-3}$ ) for  $X > 0.6 \text{ nm}$  which seems to depart from the error bars remains unknown at this stage.

### DOMAIN ARCHITECTURE

Figs. 4(a-g) display MFM images acquired by Magnetic Force Microscopy (MFM) highlighting, in the demagnetized state, the magnetic domain architecture in  $\text{SiO}_2/\text{Pt} (20 \text{ nm})/[\text{Co} (0.6 \text{ nm})/\text{Pt} (X \text{ nm})]_5/\text{Au} (10 \text{ nm})$  with  $X = 0.4 \text{ nm}$  (a),  $0.6 \text{ nm}$  (b),  $0.8 \text{ nm}$  (c),  $1.0 \text{ nm}$  (d),  $1.2 \text{ nm}$  (e),  $1.4 \text{ nm}$  (f) and  $2.0 \text{ nm}$  (g) samples. The demagnetized state was obtained, in each case, by submitting the samples to an oscillating magnetic field whose magnitude is gradually damped to zero. These pictures display alternate black and white (or grey) regions of a certain characteristic size revealing up and down magnetized domains. Magnetic domain patterns are then a mixing of bubbles and stripes domains, as typically observed in magnetic films with strong PMA *e.g.* in  $\text{FePd}(001)$  perpendicular magnets [26, 27]. One can observe that the magnetic domain size  $D$  grows up *vs.* the Pt layer thickness ( $X$ ) from about  $150 \text{ nm}$  for  $X = 0.4 \text{ nm}$  to about

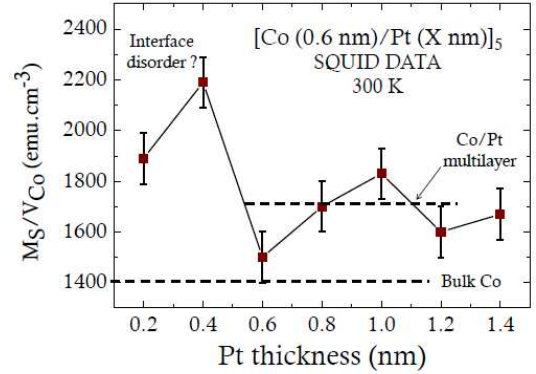


FIG. 3: (color online) Magnetization at saturation ( $M_S$ ) measured by SQUID at 300 K for  $[\text{Co}(0.6 \text{ nm})/\text{Pt}(X \text{ nm})]_5$  superlattice normalized *vs.* the Co volume *vs.* the Pt thickness. One can note a large enhancement of the Co magnetization saturation for the thinnest Pt thickness maybe due to Co-Pt interdiffusion and alloying. The average value of  $1750 \text{ emu.cm}^{-3}$  measured for the thicker Pt spacer exhibits a partial polarization of the Pt atoms at the (Co/Pt) interfaces (see text).

$1.3 \mu\text{m}$  for  $X = 2 \text{ nm}$ . This last domain extend is in agreement with recent observations of Baltz *et al.* [61] for 5 bilayers of  $(\text{Co}-t_{\text{Co}} = 0.6 \text{ nm}/\text{Pt}-t_{\text{Pt}} = 1.8 \text{ nm})_5$  [Fig. 4(h)]. However, note that, unlike the series of Ref. [61] where the number of bilayer is continuously varied, our sample series (A) concerns the gradual increase of the Pt thickness in a single Co/Pt period. In that sense the model of Kaplan and Gehring [62] used in the latter reference should be modified to take into account the change of the (Co/Pt) period thickness ( $t_p = t_{\text{Co}} + t_{\text{Pt}}$ ) in series (A). In the magnetization continuous limit, this can be done, at first approximation, by defining an average saturation magnetization  $M_S = M_S^{\text{Co}} \times t_{\text{Co}}/t_p$ , average domain wall energy  $\sigma_w = \sigma_w^{\text{Co}} \times t_{\text{Co}}/t_p$ . We have also  $\mathcal{A} = \mathcal{A}^{\text{Co}} \times t_{\text{Co}}/t_p$  and  $K_S^* = K_S^{\text{Co}} \times t_{\text{Co}}/t_p$  where  $\mathcal{A}$  is the average exchange stiffness and  $K_S^*$  the average interfacial energy. Using these renormalization forms, the model of Kaplan and Gehring [62] gives the characteristic domain width as  $D = N t_p \exp\left(\frac{\pi D_0^{\text{Co}}}{2 N t_{\text{Co}}}\right)$  with  $D_0^{\text{Co}} = \frac{\sigma_w^{\text{Co}}}{2\pi(M_S^{\text{Co}})^2}$  the characteristic dipolar length for Co. This latter expression foresees a decrease of the domain width *vs.* the number of bilayers  $N$  at fixed period (Ref. [61]) together with a linear increase of the domain width *vs.* the period thickness  $t_p$  at fixed  $N$  (this work). A value of  $D_0^{\text{Co}}$  equaling  $9 \text{ nm}$  ( $D_0^{\text{Co}, 0.6/\text{Pt}1.8} = 36 \text{ nm}$ ) allows to fit quite fairly the experimental domain width of the current work, at least for the largest Pt thickness, as well as experimental data of Baltz *et al.* [61] with the same  $D_0$  parameter. The value of  $D_0^{\text{Co}}$  gives  $\sigma_w^{\text{Co}} = 2\pi(M_S^{\text{Co}})^2 D_0^{\text{Co}} = 11 \text{ erg.cm}^{-2}$  ( $\sigma_w^{\text{Co}, 0.6/\text{Pt}1.8} = 2.75 \text{ erg.cm}^{-2}$ ) together with



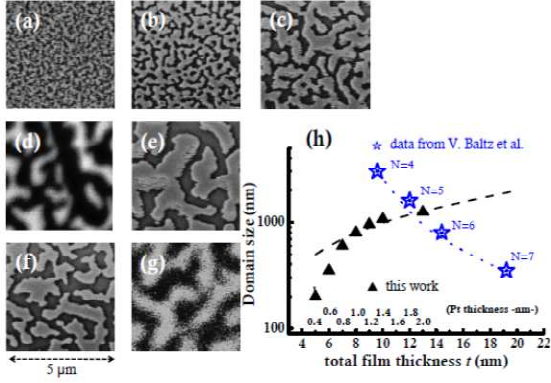


FIG. 4: (color online) MFM images corresponding to areas of  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  for samples in the demagnetized state consisting of  $\text{SiO}_2/\text{Pt} (20 \text{ nm})/[\text{Co}(0.6 \text{ nm})/\text{Pt}(X \text{ nm})]_5/\text{Au}(10 \text{ nm})$  with (a)  $X=0.4 \text{ nm}$ , (b)  $X=0.6 \text{ nm}$ , (c)  $X=0.8 \text{ nm}$ , (d)  $X=1 \text{ nm}$ , (e)  $X=1.2 \text{ nm}$ , (f)  $X=1.4 \text{ nm}$  (g)  $X=2 \text{ nm}$ . (h) Domain size *vs.* the thickness of the superlattice (or Pt thickness  $X$  in nm) in a single period). Data from Ref. [61] are also reported (blue stars) corresponding to different numbers  $N$  of periods. The dot and dashed lines correspond to the fit extracted from the modified model of Ref. [62] explicated in the text.

$\mathcal{A}^{Co} = \frac{(\sigma_m^{Co})^2}{8H_S M_S^{Co}} = 2.7 \times 10^{-6} \text{ erg.cm}^{-1}$  (see Ref. [63]) in rather close agreement with neutron diffraction data [64]. The observed discrepancy between experimental data and theory at small Pt thickness [Fig. 4(h)] may be due to our assumption of a homogeneous magnetic media which can be not strictly valid in this region.

#### DISCUSSION : HYBRIDIZATION, ANISOTROPY AND INDUCED MAGNETIC MOMENTS.

We will discuss now the role of hybridization and chemical bonds in the origin of PMA. From a chemical and atomic bond point of view, the strong PMA in (Co/Pt) systems arises from the symmetry breaking and hybridization at the interface between the  $3d$  Co and  $5d$  Pt orbitals, and among them, mainly the ones pointing along the growth direction ( $z$ ) which are  $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$  [50]. To understand fully PMA in (Co/Pt), such hybridization effects have to be conjugated with an electronic charge transfer near the interface from Co towards Pt due to the difference of the workfunction  $\Phi$  between these two metals ( $\Phi_{Co} = 4.6 \text{ eV}$  and  $\Phi_{Pt} = 5.6 \text{ eV}$ ). As schematized on Fig. 2(b), at the Co/Pt interface, the equilibrium is reached by a transfer of a fraction of electron/per atom from the upper minority  $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{xz}$  spin  $\downarrow$  band of Co towards its lower  $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xy}$  spin  $\downarrow$  band and those of  $5d$   $\uparrow$  spin band of Pt. By such mechanism, the hybridization firstly leads to an en-

hancement of the magnetic moment of Co from its bulk value  $1.74\mu_B/\text{atom}$  to values of the order of larger than  $2\mu_B/\text{atom}$  due to both spin and orbital enhancement like in CoPt  $L_{10}$  phase [24]. This mainly originates from the change of occupation numbers of the highest spin down subband  $d_{x^2-y^2+2ixy}$  ( $m = +2$ ) and  $d_{x^2-y^2-2ixy}$  ( $m = -2$ ) orbitals. These occupation numbers were calculated in Ref. [41] by studying the change of anisotropy in  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Pt}$  systems of almost unperturbed workfunction (constant charge transfer). By related effects, the  $3d$ - $5d$  hybridization induces an increase of the orbital moment of Co along the growth direction (hereafter called  $z$ ) [32, 33]. It also results in the occurrence of a partial polarization in Pt that is a significant magnetization in Pt like demonstrated by x-ray circular dichroism investigations in the middle 90's [33].

The  $3d$ - $5d$  hybridization leads, *in fine*, to the appearance of a strong PMA like proposed by Bruno [51] refined by van der laan [52] a decade ago. Through second order perturbation calculation of anisotropy, the latter models give the MAE ( $E^{MCA} = \Delta \langle \xi \hat{L} \cdot \hat{S} \rangle$ ), that is the change of the average spin-orbit interactions upon spin ( $\hat{S}$ ) orientation in the crystal, *vs.* the difference of the orbitals moments  $m_{orb} = \langle \hat{L} \rangle$ , mainly the one of Co, measured *resp.* out-of-plane and in-plane according to:

$$E^{MCA} = -\frac{\xi}{4\mu_B} (m_{orb}^\perp - m_{orb}^\parallel) \quad (1)$$

where  $\xi$  is the magnitude of the spin-orbit coupling. The previous relationship perfectly holds in the case of a strong ferromagnet, like Co, where the Fermi energy mainly intercepts the down spin minority band subject to perturbation that is characterized by a high magnetic susceptibility. A typical value of  $\xi_{3d}$  approaching 70 meV together with an anisotropy of the orbital moment close to  $0.1 \mu_B$  leads to MAE of the order of 1 meV/3d atom. In that sense, the occurrence of PMA in such  $3d/5d$  systems can originate from two different sources mediated by an increase of the orbital moment along  $z$ . The first contribution lies in a possible increase of the average spin-orbit parameter  $\xi$  by hybridization with Pt taking into account that  $\xi_{Co} = 75 \text{ meV}$  and  $\xi_{Pt} = 600 \text{ meV}$ . Secondly, a larger magnetic moment in Co itself should have for effect to enhance the orbital moment. This should be the predominant effect explaining PMA at oxide/metal interfaces in tunnel junctions like in Pt/Co/ $\text{AlO}_x$  [60] or more recently in Ta/CoFeB/MgO [47] junctions. In the latter case, the large PMA observed of the order of  $0.5 \text{ erg.cm}^{-2}$  should be mainly due to the large electronegativity of oxygen atoms allowing an important spin transfer from Co to O in directed Co-O bonds.

In the mean-field theory describing itinerant ferromagnets and applied here to  $5d$  Pt, the Random Phase Approximation (RPA) foresees a magnetic susceptibility in



the reciprocal space (with characteristic wavevector  $q$ ) of the form [53]:

$$\chi_{RPA}(q) = \frac{\frac{1}{2}\chi_{Pauli}f'(\frac{q}{2k_F})}{1 - \frac{1}{2}\alpha f'(\frac{q}{2k_F})} \quad (2)$$

where  $\chi_{Pauli} = \frac{1}{2}g^2\mu_B^2\rho(\epsilon_F)$  is the Pauli's susceptibility for paramagnetic metals ( $\rho(\epsilon_F)$  is the density of states at the Fermi level),  $\alpha = \rho(\epsilon_F)U/N$  is the Stoner criteria parameter ( $U$  is the on-site coulomb exchange energy and  $\rho(\epsilon_F)/N$  is the density of states per atom),  $k_F$  is the characteristic Fermi's wavevector and where

$$f'(\frac{q}{2k_F}) = \frac{2}{\rho(\epsilon_F)} \sum_k \frac{n_{k\uparrow} - n_{k+q\downarrow}}{\epsilon_{k+q\downarrow} - \epsilon_{k\uparrow} - i\nu} = \frac{1 - \left(\frac{q}{2k_F}\right)^2}{2\frac{q}{2k_F}} \ln \left| \frac{1 + \frac{q}{2k_F}}{1 - \frac{q}{2k_F}} \right| \quad (3)$$

in the RPA approximation. It results in a magnetic polarization  $\mathcal{M}(r)$  in the Pt spacer thickness equal to  $\mathcal{M}(r) = \sum_{q \in BZ} \chi(q) \mathcal{H}(q) \exp(-iqr)$  where  $\mathcal{H}(q)$  is the Fourier transform of the effective local magnetic field that can include hybridization energy terms (BZ is the Brillouin's zone).

In Co/Pt systems, the hybridization between out-of-plane Co and Pt orbitals, mediated by a certain average transfer integral  $\mathcal{V}_{Co-Pt}$ , conjugated to exchange interactions in Co ( $\Delta_{exc}^{Co} > 0$  is the exchange integral) favors the appearance of induced magnetic moment in Pt bounded to Co like in Co/Pt interface [33, 54–56] or in CoPt [24] ordered alloys in L1<sub>0</sub> phase. With a very simple tight-binding treatment (Fig. 2b), it results an effective exchange coupling in Pt at direct Co/Pt interfaces of strength equal to

$$g\mu_B \mathcal{H}_{Co/Pt} = \Delta_{exc}^{*5d} \simeq \mathcal{V}_{Co-Pt}^2 \left( \frac{1}{\Delta_d} - \frac{1}{\Delta_d + \Delta_{exc}^{Co}} \right) \quad (4)$$

in the limit of a large difference of energy levels ( $\Delta_d$ ) between Co and Pt orbitals. Roughly,  $\Delta_{exc}^{*5d}$  is positive when  $|\Delta_d| > \Delta_{exc}^{3d}$  and can reverse its sign when  $\Delta_d < 0$  and  $|\Delta_d| < \Delta_{exc}^{3d}$ . A large  $\Delta_d = \Delta_{3d}^{Co} - \Delta_{5d}^{Pt} \simeq -\Phi_{Co} + \Phi_{Pt}$  ( $\Phi$ : metal workfunction) for Co-Pt thus explains the appearance of a significant magnetic moment on Pt coupled ferromagnetically to the one of Co at the lengthscale of some atomic bound units. This occurs at the direct vicinity of (Co/Pt) interfaces in superlattices [33, 43] or in CoPt<sub>x</sub> ordered [24, 45, 46] or disordered alloys [58]. This argument in term of charge transfer at the interface between 3d and 5d metals is for instance responsible for the increase of the MAE as the workfunction of the 3d metal decreases from  $\Phi_{Ni} = 5.15$  eV to  $\Phi_{Mn} = 4.1$  eV

leading in parallel to the increase of the magnetic moment in the M-Pt bound where M=Ni, Co, Fe, Mn (Fig. 11 of Ref. [46]). Inversely, by the same argument, the rise of the workfunction of the metal (Ni, Pd, Pt) bounded to Mn and Fe (Fig. 12 of Ref. [46]), from  $\Phi_{Ni} = 5.15$  eV and  $\Phi_{Pd} = 5.15$  eV to  $\Phi_{Pt} = 5.6$  eV may yield an increase of the spin and orbital magnetic moments and consequently the MAE, although the authors go in favor of the result of an increase of the spin-orbit parameter.

Due to the high magnetic susceptibility of Pt, the magnetic polarization propagates in the Pt volume, in the first (1), second (2) and further (N) Pt atomic planes with, however, a quite short characteristic exponential damping length of the order of 0.4 nm [42, 54–56, 59]. However, note that the decrease of the Co workfunction at a local atomic site at Co/Pt interfaces resulting from a decrease of the local on-site exchange integral in Co can lead to negative moment on Pt like recently computed by tight-binding techniques [43]. These general rules are easily transposable to 4d/3d superlattices where the condition for ferromagnetic arrangement between 4d and 3d moments are now  $|\epsilon_{3d} - \epsilon_{4d}| > \Delta_{exc}^{3d}$  like in the case of Co/Rh or Fe/Rh [42]. The lower value of the Rh workfunction ( $\Phi_{Rh} = 5$  eV) compared to that of Pt that makes it close to the one of Co or Fe can explain the rapid breakdown of this condition leading thus oscillations in the sign of the Rh moments from plane to plane in (Co/Rh) systems [42]. In the same way, the small difference of the workfunction between Ni and Co resulting in a small electronic charge transfer from Co to Ni can explain the reduction of the exchange parameter in Ni conjugated to a decrease of its magnetic moment [57].

#### INTERLAYER EXCHANGE COUPLING (IEC) AND THE SPIN INJECTION PROBLEM.

We will now discuss the presence of the possible RKKY interlayer exchange coupling (IEC) in Co/Pt superlattices [65, 66]. In the inset of Fig. 2(a), we display the oscillatory behavior of the coercive field  $H_C$  of the different samples *vs.* the Pt thickness extracted from the hysteresis cycles acquired at 300 K and as already observed on identical (Co/Pt) systems [36, 38]. According to the conclusions of Knepper and Yang [36], such oscillations seem to indicate an intrinsic interlayer exchange coupling between adjacent Co layers mediated through Pt [37, 38] with two different oscillation periods of respectively 2.7 and 0.6 nm [36] and like indicated by the arrows in the inset of Fig.2(a) showing up a 0.6 nm periodicity (the 2.7 nm periodicity cannot be evidenced). In the following, we will come back to interlayer exchange coupling (IEC) between Co and Fe for the specific sample (C) through 0.6 nm thin Pt.

We now turn on polarization-resolved electroluminescence (EL) measurements performed on samples B and



$C$  which probe the spin injection efficiency in AlGaAs from (Co/Pt) perpendicular magnetic injector. The spin-LEDs were placed in a cryostat into a Helmholtz split magnetic coil, providing a maximum magnetic field  $B$  of 0.8 T normal to the sample plane. The EL signal was detected in the Faraday geometry at a temperature of 20 K. The EL circular polarization  $P_C$  was analyzed through a  $\lambda/4$  wave plate and a linear analyzer, which is defined as  $P_C = (I^{\sigma+} - I^{\sigma-}) / (I^{\sigma+} + I^{\sigma-})$  where  $I^{\sigma+}$  and  $I^{\sigma-}$  are the intensities of the right and left circularly polarized components of the luminescence, respectively. Figs. 5(a-b) display the results for samples of series (B) under a saturation magnetic field of 0.5 kOe applied along the out-of-plane direction and under a bias of 1.5 V. Whereas the  $X_{Pt}=0.6$  nm sample does not exhibit any spin-polarized light emission around 806 nm [Fig. 5(a)], the  $X_{Pt}=0.4$  nm sample exhibits an optical circular polarization of the order of 1.5% at low temperature. Note that this signal has to be discriminated from any Magnetic Circular Dichroism (MCD) effects because such signal would become apparent on the sample  $X_{Pt}=0.6$  nm taken as a reference. Let's now focus on sample of serie (C) with  $X_{Pt}=0.6$  nm where a thin 0.3 nm Fe film have been inserted at the direct interface with MgO. The thickness of Fe of 0.3 nm (typically two atomic planes in the bcc phase) have been chosen to maintain the overall magnetization out-of-plane. In the limit of strong ferromagnetic coupling between (Co/Pt) multilayers and Fe *e.g* mediated by an interlayer exchange coupling, the condition for out-of-plane magnetization must then satisfy  $\frac{H_S M_S^{Co}}{2} \times N t_{Co} - 2\pi (M_S^{Fe})^2 \times t_{Fe} > 0$  where  $H_S$  stands for the saturation field (or effective anisotropy field) in the film plane of (Co/Pt) multilayer system,  $N t_{Co}$  the effective thickness of Co,  $M_S^{Fe}$  the magnetization at saturation of Fe and  $t_{Fe}$  the thickness of the Fe layer. This gives  $t_{Fe} < 0.3$  nm which strongly restricts the choice in Fe thickness. Above this value and despite a possible strong ferromagnetic interlayer coupling between Co in (Co/Pt) and Fe, the magnetization in Fe should rotate in-plane in absence of any surface anisotropy at the Fe/Pt and Fe/MgO interface. For a 0.3 nm thick Fe film, we will see from optical data that the overall magnetization remains out-of-plane.

Optical results for sample (C), reported on Fig. 6(a) and obtained at an optimum applied bias of 2.4 V, display a 3.5% polarization of the light emitted at a wavelength of 720 nm departing from any MCD spurious signals by comparison of sample of serie (B) with  $X_{Pt} = 0.6$  nm. In order to get the electron spin polarization injected in the semiconductor QW, these values have to be up-normalized typically by a factor  $\mathcal{F} = 1 + \frac{\tau_r}{\tau_{sf}}$  close to 2 in our case at 20 K ( $\tau_r$ =recombination time,  $\tau_{sf}$ =spin-flip time), to take into account the spin-memory loss in the quantum well during electron-hole recombination [11]. Fig. 6(b) describes the hysteresis cycle of the

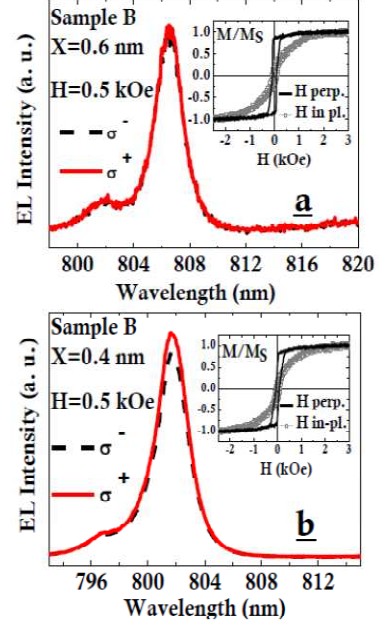


FIG. 5: (color on line) Polarization-resolved electroluminescence experiments acquired at 20 K. (a) Data acquired at  $V = 1.5$  V under a magnetic field of 0.5 kOe for sample of series (B) with  $X_{Pt} = 0.6$  nm showing up no polarization. Inset: out-of-plane and in-plane magnetization cycles. (b) Data acquired at  $V = 1.5$  V under a magnetic field of 0.5 kOe for sample of series (B) with  $X_{Pt} = 0.4$  nm showing up a 2% polarization. Inset: out-of-plane and in-plane magnetization cycles.

EL circular polarization acquired at 20 K on sample (C) that perfectly matches with the magnetization cycle of the whole magnetic injector [inset of Fig. 6(a)]. This clearly demonstrates an out-of-plane magnetization for the whole (Co/Pt)-Fe system. These experiments demonstrate a partial restoration of the spin-polarization of carriers injected from the thin Fe layer by tunneling into AlGaAs. Complementary data acquired at higher temperature (not shown) exhibits a clear decrease of the spin-polarized signal with temperature (above 60 K, no spin-polarized signal could be detected). Our experiments performed on series (B) clearly indicate a loss of spin polarization of carriers in Pt spacers leading to a vanishing spin injection for  $X_{Pt} = 0.6$  nm and a small spin injection for  $X_{Pt} = 0.4$  nm (two atomic planes), the tunneling process branching the wavefunction with a characteristic length which hardly exceeds one atomic plane in a metallic electrode [67, 68]. Our experiment performed on sample (C) seems to demonstrate a (ferromagnetic) interlayer coupling between the Co/Pt multilayer and the thin Fe layer mediated through

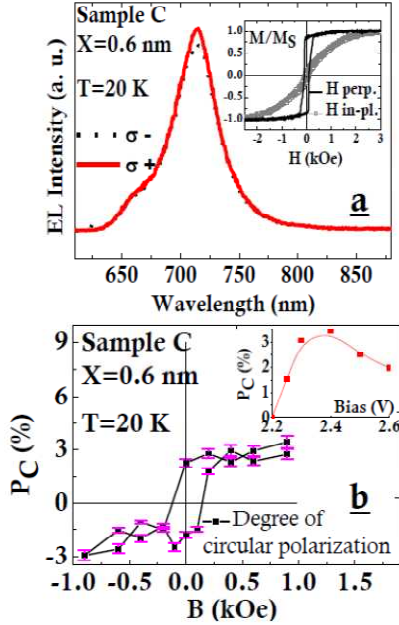


FIG. 6: (color on line) Polarization-resolved electroluminescence experiments acquired at 20 K. (a) Data acquired at  $V = 2.4$  V under a magnetic field of 0.5 kOe for sample of series (C) with  $X_{Pt} = 0.6$  nm and  $t_{Fe} = 0.3$  nm showing up a 3.5% polarization. Inset: out-of-plane and in-plane magnetization cycles. (b) Hysteresis cycle of the polarized-electroluminescence acquired on sample C with characteristic coercive field of about 280 Oe demonstrating the out-of-plane overall magnetization in the (Co/Pt)-Fe system. Inset: Optical polarization *vs.* bias acquired at 20 K.

0.6 nm thin Pt. Nevertheless, the temperature dependent data seem to indicate a paramagnetic behavior of the Fe film with a characteristic blocking temperature of 60 K leading to a strong loss of spin-injection properties with increasing the temperature from the nominal temperature of 20 K.

## CONCLUSIONS

To conclude, we have performed a detailed study of the (Co/Pt)-111 multilayer systems exhibiting out-of-plane magnetization and dedicated to spin injection experiments in remanence in spin-LED devices. The constraint to initiate the growth of (Co/Pt) multilayers on MgO barriers with Pt of thickness  $X_{Pt} > 0.4$  nm leads to a vanishing spin injection due to spin depolarization effects at direct Pt/MgO interfaces, the tunneling processes branching the electronic wavefunctions at no more than 2 atomic planes from the interface. Nevertheless, the spin-LED sample characterized by  $X_{Pt} = 0.4$  nm at Pt/MgO

interface provides a reminiscent polarization of the electroluminescence approaching 1.5% at 20 K. The insertion of a 0.3 nm Fe film at the direct interface with MgO, sufficiently thin enough to maintain an out-of-plane magnetization, allows to increase the spin-injection efficiency up to 3.5% at low temperature. We believe that the paramagnetic behaviour of the Fe film leads to the observed decrease of the polarized EL signal in temperature down its disappearance at around 60 K. Complementary studies are currently carried on to search for a possible PMA in MgO/Fe/Pt systems.

We gratefully acknowledge T. Amand and F. Petroff for fruitful discussions. This work was supported by French ANR Inspire.

- [1] C. Chappert, A. Fert, and F. Nguyen van Dau, *Nat. Mater.* **6**, 813 (2007).
- [2] S. A. Wolf *et al.*, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [3] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [4] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. Van Wees, *Phys. Rev. B* **62**, 4790 (2000).
- [5] A. Fert and H. Jaffrès, *Phys. Rev. B* **64**, 184420 (2001).
- [6] A. Fert, J.-M. George, H. Jaffrès, and R. Mattana, *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 921 (2007).
- [7] L. Lombez *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 081111 (2007).
- [8] M. Tran *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 036601 (2009).
- [9] O. M. J. van't Erve *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4334 (2004).
- [10] X. Jiang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056601 (2005).
- [11] Y. Lu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 152102 (2008).
- [12] S. Hovel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 021117 (2008).
- [13] V. G. Truong *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 141109 (2009).
- [14] H. Saito, J. C. Lebreton, V. Zayets, Y. Mireno, S. Yuasa, and K. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 012501 (2010).
- [15] O. M. J. van't Erve *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 212109 (2007).
- [16] L. Grenet *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 032502 (2009).
- [17] S. P. Dash, *et al.*, *Nature* **462**, 491 (2009).
- [18] R. Jansen, *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 241305 (2010).
- [19] B. T. Jonker *et al.*, *Nat. Phys.* **3**, 542 (2007).
- [20] C. H. Li, G. Kioseoglou, O. M. J. van't Erve, P. E. Thompson, and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 172102 (2009).
- [21] R. Fiederling *et al.*, *Nature* **402**, 787 (1999).
- [22] F. Meier and B. P. Zakharchenya, *Optical Orientation* (North Holland, New-York, 1984).
- [23] P. Eurin, and J. Pauleve, *IEEE Trans. Magn.* **5**, 216 (1969).
- [24] W. Grange, I. Galanakis, M. Alouani, M. Maret, J.-P. Kappler, A. Rogalev, *Phys. Rev. B* **62**, 1157 (2000).
- [25] A. Cebollada *et al.*, *Phys. Rev. B* **50**, 3419 (1994) and references therein.
- [26] C. Kooy and U. Enz, *Philips Res. Repts* **15**, 7-29 (1960).
- [27] V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles, and Y. Samson, *Phys. Rev. B* **55**, 12552 (1997).
- [28] U. Gradmann and J. Muller, *Phys. Status Solidi* **27**, 313 (1968).



- [29] P. F. Carcia *et al.*, Appl. Phys. Lett. **47**, 178 (1985).
- [30] P. F. Carcia *et al.*, J. Appl. Phys. **63**, 5066 (1988).
- [31] B. N. Engel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **67**, 1910 (1991).
- [32] D. Weller *et al.*, Phys. Rev. **B49**, 12888 (1994).
- [33] N. Nakajima *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5229 (1998).
- [34] J. Thiele, C. Boeglin, K. Hricovini, and F. Chevrier, Phys. Rev. **B53**, R11934 (1996).
- [35] A. Sinsarp, T. Manago, F. Takano, and H. Akinaga, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L4 (2006).
- [36] J. W. Knepper and F. Y. Yang, Phys. Rev. **B71**, 224403 (2005).
- [37] Z. Y. Liu *et al.*, Phys. Rev. **B77**, 012409 (2008).
- [38] Z. Y. Liu *et al.*, Phys. Rev. **B79**, 024427 (2009).
- [39] M. Holub, J. Shin, D. Saha, and P. Bhattacharya, Phys. Rev. Lett. **98**, 146603 (2007).
- [40] C. L. Canedy, X. W. Li, and G. Xiao, Phys. Rev. **B62**, 508 (2000).
- [41] G. Moulas *et al.*, Phys. Rev. **B78**, 214424 (2008).
- [42] A. Lehnert *et al.*, Phys. Rev. **B82**, 094409 (2010).
- [43] S. M. Valvidares, J. Dorantes-Davila, H. Isern, S. Ferrer, and G. Pastor, Phys. Rev. **B81**, 024415 (2010).
- [44] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans, Phys. Rev. **B44**, 12054 (1991).
- [45] I. Galanakis, M. Alouani, and H. Dreyssé, Phys. Rev. **B62**, 6475 (2000).
- [46] P. Ravidran *et al.*, Phys. Rev. **B63**, 144409 (2001).
- [47] S. Ikeda *et al.*, Nat. Mat. **9**, 721 (2010).
- [48] M. Bjorck, G. Andersson, B. Sanyal, M. Hedlund, and A. Wildes, Phys. Rev. **B79**, 085428 (2009).
- [49] T. A. Tyson, S. D. Conradson, R. F. C. Farrow, and B. A. Jones, Phys. Rev. **B54**, R3702 (1996).
- [50] J. Stohr, J. Magn. Magn. Mat. **200**, 470-497 (1999).
- [51] P. Bruno, Phys. Rev. **B39**, 865 (1989).
- [52] G. van der Laan, J. of Phys.-Cond Mat. **10**, 3239 (1998).
- [53] K. Yosida, 'RPA Theory of Ferromagnetism in Metals', Ed. Springer Solid-State Science **122** chap. 14 of 'Theory of Magnetism', (1996).
- [54] S. Ruegg, G. Shutz, P. Fisher, R. Wienke, W. B. Zeper, and H. Ebert, J. Appl. Phys. **69**, 5655 (1991).
- [55] G. Shutz, S. Stahler, M. Knulle, P. Fisher, S. Parkin and H. Ebert, J. Appl. Phys. **73**, 6430 (1993).
- [56] C. Ederer, M. Komelj, M. Fahnle, and G. Schutz, Phys. Rev. **B66**, 094413 (2002).
- [57] S. S. Dhesi, E. Dudzik, H. A. Durr, G. Van der Laan, N. B. Brookes, J. Appl. Phys. **87**, 5466 (2000).
- [58] O. Sipr, J. Minar, S. Mankovsky, and H. Ebert, Phys. Rev. **B78**, 144403 (2008).
- [59] M. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. **B72**, 054430 (2005).
- [60] B. Rodmacq, A. Manchon, C. Ducruet, S. Auffret, and B. Dieny, Phys. Rev. **B79**, 024423 (2009).
- [61] V. Baltz, A. Marty, B. Rodmacq, and B. Dieny, Phys. Rev. **B75**, 014406 (2007).
- [62] B. Kaplan and G. A. Gehring, J. Magn. Magn. Mat. **128**, 111 (1993).
- [63] V. Kambersky, P. de Haan, J. Simsova, S. Porthun, R. Gemperle, and J. C. Lodder, J. Magn. Magn. Mat. **157**, 301 (1996).
- [64] H. A. Alperin, O. Steinsvoll, G. Shirane and R. Nathans, J. Appl. Phys. **37**, 1052 (1966).
- [65] P. Bruno and C. Chappert, Phys. Rev. **B46**, 261 (1992).
- [66] P. Bruno, Phys. Rev. **B52**, 411 (1995).
- [67] P. LeClair, H. J. M. Swagten, J. T. Kohlhepp, R. J. M. van de Veerdonk, and W. J. M. de Jonge, Phys. Rev. Lett. **84**, 2933 (2000).
- [68] P. LeClair, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, Phys. Rev. Lett. **86**, 1066 (2001).

# Apêndice II

## Artigos Publicados

De março de 2007 à abril de 2008 um trabalho de pesquisa foi desenvolvido junto ao Laboratório de Nanoestrutura para Sensores, Lansen. Neste período foram realizados o crescimento e a caracterização de filmes finos de Fe e de ligas FeCo sobre substrato monocristalino de Si (111), utilizando a técnica de eletrodeposição potencioestática. O objetivo desta etapa do trabalho consistiu em obter a integração de materiais ferromagnéticos em semicondutores. Este trabalho rendeu duas publicações (abaixo citados) antes da ida para a França pra realizar o estágio doutoral previsto no projeto CAPES-COFECUB.

Na França, o estudo da integração de materiais ferromagnéticos como eletrodos injetores de corrente polarizada em spin em semicondutores convergiu para o desenvolvimento de um dispositivos spintrônicos emissores de luz.



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



ScienceDirect

Electrochimica Acta 53 (2007) 2002–2008

ELECTROCHIMICA  
*Acta*

[www.elsevier.com/locate/electacta](http://www.elsevier.com/locate/electacta)

### Electrodeposition of Fe thin films on Si(1 1 1) surfaces in the presence of sodium saccharin

J. Zarepellon<sup>a</sup>, H.F. Jurca<sup>a</sup>, J.J. Klein<sup>b</sup>, W.H. Schreiner<sup>b</sup>,  
N. Mattoso<sup>a</sup>, D.H. Mosca<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratório de Nanoestrutura para Sensores, Universidade Federal do Paraná,  
Centro Politécnico CP 19091, 81531-990 Curitiba, Paraná, Brazil

<sup>b</sup> Laboratório de Superfícies e Interfaces, Universidade Federal do Paraná,  
Centro Politécnico CP 19091, 81531-990 Curitiba,  
Paraná, Brazil

Received 6 June 2007; received in revised form 16 August 2007; accepted 28 August 2007  
Available online 1 September 2007



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science 316 (2007) 510–516

JOURNAL OF  
Colloid and  
Interface Science

[www.elsevier.com/locate/jcis](http://www.elsevier.com/locate/jcis)

### Morphology, structure, and magnetism of FeCo thin films electrodeposited on hydrogen-terminated Si(111) surfaces

J. Zarepellon<sup>a</sup>, H.F. Jurca<sup>a</sup>, N. Mattoso<sup>a</sup>, J.J. Klein<sup>b</sup>, W.H. Schreiner<sup>b</sup>, J.D. Ardisson<sup>c</sup>,  
W.A.A. Macedo<sup>c</sup>, D.H. Mosca<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratório de Nanoestrutura para Sensores – UFPR, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

<sup>b</sup> Laboratório de Superfícies e Interfaces – UFPR, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

<sup>c</sup> Laboratório de Física Aplicada – CDTN, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

Received 24 May 2007; accepted 16 August 2007

Available online 27 September 2007